Untersuchungen am intermetallischen System Cu-Hg in fester, flüssiger und gasförmiger Phase

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Zschörper
aus Neustettin
1974

Untersuchungen am intermetallischen System Cu-Hg in fester, flüssiger und gasförmiger Phase

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Zschörper
aus Neustettin
1974

Erster Berichter: Prof. Dr. G. Ruban

Zweiter Berichter: Prof. Dr. K. Becker

Mündliche Prüfung am: 18. 12. 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Druck: Der Präsident der Freien Universität Berlin – Zentrale Universitätsdruckerei V aA 4, 1 Berlin 41

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	S. 5
2.	Experimente mit Cu-Hg in fester Phase	S. 6
2.1	Aussagen älterer Untersuchungen	S. 6
2.2	Eigene Versuche zur Züchtung von Cu_7Hg_6-Kristallen	S. 9
2.21	Kristallisation auf fester Kupferoberfläche	S. 9
2.22	Kristallisation von Cu_7Hg_6 in Quecksilber-Mutterlauge	S. 11
2.23	Nachbehandlung der Cu_7Hg_6-Kristalle	S. 14
2.24	Kristallisationsmechanismus aus der Quecksilber-Mutterlauge	S. 14
2.3	Analyse der Cu_7Hg_6-Kristalle mit einem modifizierten Röntgen-Fluoreszenz-Verfahren	S. 17
2.31	Das Verfahren zur quantitativen Analyse	S. 17
2.32	Ergebnisse der Analysen von Kupferamalgam-Kristallen	S. 19
2.4	Röntgenographische Untersuchungen an Cu, Hg und Cu_7Hg_6	S. 22
3.	Das System Cu-Hg in flüssiger Phase	S. 25
3.1	Dispersionen von Kupfer in Quecksilber	S. 25
3.11	Vorversuche	S. 25
3.12	Herstellung von Kupferamalgam-‚Pasten'	S. 26
3.13	Analysen solcher Amalgam-‚Pasten'	S. 27
3.14	Röntgenographische Kontrolle des Aushärtungsprozesses	S. 29
3.15	Preß-, Zentrifugier- und Abdampfversuche und ihre Ergebnisse	S. 30
3.2	Löslichkeitsuntersuchungen	S. 33
3.21	Kupfergehalt der Mutterlauge der Kristallzüchtungsversuche	S. 33
3.22	Zur Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber	S. 34
4.	Verdampfungsversuche	S. 36
4.1	Vorversuche	S. 36

4.2	Experimenteller Teil	S. 37
4.21	Beschreibung der Meßapparatur	S. 37
4.211	Der Vakuumteil	S. 37
4.212	Beschreibung der Waage	S. 38
4.213	Die Kühlung der Auffängerfolie	S. 40
4.214	Heizung und Temperaturmessung	S. 43
4.3	Theoretischer Teil	S. 44
4.31	Allgemeine Grundlagen	S. 44
4.32	Theoretische Grundlagen	S. 45
4.33	Gleichungen zur Berechnung von Kondensationsgeschwindigkeiten und -drucken	S. 48
4.4	Praktische Auswertung der Versuche	S. 49
4.41	Qualitative Aussagen	S. 49
4.42	Quantitative Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von reinem Quecksilber gegenüber denen der festen Kupfer-Quecksilber-Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur	S. 52
5.	Zusammenfassung und Wertung	S. 55
6.	Literaturverzeichnis	S. 58
7.	Tabellenanhang	S. 59

1. Einleitung

Zur Untersuchung des intermetallischen Systems Cu-Hg sind eine Vielzahl von Arbeiten durchgeführt worden, die sich mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der Herstellung und Analyse sowie der röntgenographischen Strukturaufklärung dieser Legierungen befassen.
Vergleicht man die dabei erzielten Ergebnisse miteinander, so stößt man auf zahlreiche Widersprüche. Diese Diskrepanzen erscheinen sowohl bei den Versuchen zur Klärung des Phasendiagrammes, wie auch bei Untersuchungen der Zusammensetzung speziell der kristallinen Modifikation. Diese wird in älterer Literatur mit so unterschiedlichen Aussagen wie gar nicht existent[1], über existent als Cu Hg[2,3], annähernd existent mit dem Atomverhältnis 1:1[4] bis zu existent mit einer Riesenzelle von ca. 50 Atomen mit γ-Messingstruktur[5] angegeben.
In der neueren Literatur hat besonders das von I.N. STRANSKI und SZABO DE BUCS[6] entwickelte Züchtungsverfahren reinster Kupferamalgam-Kristalle überaus befruchtend auf die Untersuchung der kristallinen Erscheinungsform von Cu-Hg-Legierungen gewirkt. Insbesondere gelangen dadurch wesentlich genauere Analysen[6] mit dem Ergebnis einer kristallinen Zusammensetzung Cu_7Hg_6 und eine vorläufige Kristallstrukturanalyse, durch die zunächst die Lage der Quecksilberatome bestimmt werden konnte[7]. Damit erhielt die von KATOH[5] vertretene Auffassung einer γ-Messingstruktur des kristallinen Kupferamalgams neues Gewicht, denn bei 4 Formeleinheiten von Cu_7Hg_6 wird mit 52 Atomen/Elementarzelle gerade die von HUME-ROTHERY[8] verlangte Dichte für diesen Legierungstyp erfüllt. Allerdings wäre ein kristallines Cu_7Hg_6 bei gesicherter Zusammensetzung die einzige bisher bekannte Ausnahme von der HUME-ROTHERY-Regel, die für derartige Legierungen ein Verhältnis von Valenzelektronenzahl zur Atomzahl von 21:13 verlangt. Dieses Verhältnis wird von Cu_7Hg_6 mit 19:13 nur annähernd erreicht.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen sollte es sein, durch weitmöglichste Überprüfung vorliegender Ergebnisse, insbesondere unter Einbeziehung neuer Untersuchungen an der flüssigen und gasförmigen Phase von Kupferamalgam vielleicht eine Klärung der zahlreichen Widersprüche und einiger offener Fragen herbeizuführen.

2. Experimente mit Cu-Hg in fester Phase

2.1 Aussagen älterer Untersuchungen

Eine der ältesten Arbeiten über Kupferamalgam stammt von N.A. PUSCHIN[1], der bei der Bestimmung der EMK galvanischer Ketten mit einer Kupferamalgam-Elektrode schloß, daß sich zwischen Kupfer und Quecksilber überhaupt keine feste Verbindung bilden kann. Diese Annahme wurde bald widerlegt, als man feststellte, daß sich bei längerer Berührung von Quecksilber und Kupfer ein kristallines Amalgam bildet. Röntgenographische Untersuchungen erbrachten den Nachweis, daß diese Verbindung eine vom Kupfer und Quecksilber deutlich abweichende Kristallstruktur besitzen mußte. Die Indizierung von Pulveraufnahmen durch N. KATOH[5] ergab, daß ein solches Kupferamalgam noch unbekannter Zusammensetzung ein kubisch raumzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 9.3999$ Å besitzen mußte. F. SCHOSSBERGER[4] glückte es erstmals, Einkristalle dieses Amalgams herzustellen und durch Drehkristallaufnahmen KATOHS Angaben sicherzustellen. Dennoch gelang es ihm nicht, einwandfreie Dichtebestimmungen, Analysen oder gar eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen. Der Grund hierfür lag in erster Linie an Mängeln in der Art der Kristallherstellung und natürlich auch an den „anormalen" Absorptionsverhältnissen des Kupferamalgams, die zwangsläufig zu außerordentlichen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Röntgeninterferenz-Intensitäten führen mußten. Bessere Erfolge waren zu erwarten, als es I.N. STRANSKI und E. SZABO

DE BUCS[6] gelang, ein Verfahren zu entwickeln, das die Züchtung von sehr reinen Einkristallen ermöglichte. Dabei wurden in speziellen Glasröhren Kupferblechstreifen unter 10^{-2} Torr bei 50°C sechs Tage in Quecksilber getaucht. Es bildeten sich auf der Kupferoberfläche silbrige Amalgamkristalle von rhombendodekaedrischem Habitus aus, deren Analyse eine Dichte von 12,95g cm^{-3} und die stöchiometrische Zusammensetzung Cu_7Hg_6 lieferte. Dabei wurden die Amalgamkristalle von den Kupferblechstreifen durch vorsichtiges Biegen so abgesprengt, daß ihnen keine Kupferschicht von der Wachstumsunterlage mehr anhaftete. Andererseits wurde durch Destillation bei 50°C über etwa 10 Tage dafür Sorge getragen, daß alles die Kristalloberfläche benetzende reine Quecksilber entfernt wurde, welches die Analysen verfälscht hätte.

Mit derart gezüchteten Einkristallen führte W. KRÖNERT[7] eine erste röntgenographische Strukturanalyse durch. Dabei gelang es ihm, die Punktlagen der 24 schwereren Quecksilberatome in der kubischen Zelle zu ermitteln; Aussagen über die Lage der 28 Kupferatome waren wegen des hohen Absorptionskoeffizienten von Cu_7Hg_6 nicht möglich. Das Ergebnis rechtfertigte dennoch eine Zuordnung des Kupferamalgams zu den binären Legierungsformen vom Typ T - B_1, den sogenannten Elektronenverbindungen, deren Struktur im wesentlichen nicht von der Art der sie aufbauenden Atome, sondern von der Elektronenkonzentration abhängt. Es handelt sich dabei um Verbindungen eines echten Metalles mit einem sogenannten B-Untergruppenmetall. Diese Legierungsformen zeigen eine deutliche Tendenz zur Ausbildung echter chemischer Verbindungen oder wenigstens zur Darstellung geometrisch geordneter Strukturen. Kennzeichnend für sie ist das Auftreten von sogenannten β-, γ- und ε-Phasen, die unabhängig von der Art der Legierungspartner einen stets gleichen Aufbau aufweisen. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Phasen ist das Vorhandensein eines jeweils konstanten Verhältnisses von Valenzelek-

tronenzahl zur Atomzahl, wie es die empirisch aufgestellte Regel von HUME-ROTHERY verlangt.

Tabelle 1

HUME-ROTHERY-PHASEN

Phase	Struktur	Atomzahl pro Elementarzelle	Valenzelektronen-zur Atomzahl
β	kubisch innen-zentriert	2	3 : 2
γ	kubisch innen-zentriert	52	21 : 13
ε	hexagonal dich-teste Kugelpackg.	2	7 : 4

Zu den bei weitem kompliziertesten Verbindungen dieser Reihe, den γ-Strukturen mit ihrer Riesenzelle von 52 Atomen, gehört auch das kristalline $(Cu_7Hg_6)_4$. Nach dem bekanntesten Vertreter dieses Typs wird sie auch vielfach als γ-Messingstruktur bezeichnet. Kennzeichen für die γ-Phasen sind Härte und Brüchigkeit der Kristalle sowie schlechte elektrische- und Wärmeleitfähigkeit, Eigenschaften, die unsere Kupferamalgam-Kristalle ebenfalls aufweisen.
Diese Merkmale deuten darauf hin, daß nicht mehr die hohe Koordination einfacher Metallgitter, sondern ein komplexerer Aufbau vorliegt, bei dem die Bindungen nicht mehr rein metallisch, sondern teilweise homöopolar sind.
Wegen der immer noch nicht ganz beseitigten Zweifel an der tatsächlichen Zusammensetzung des festen Kupferamalgams befasst sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit noch einmal mit dem Mechanismus der Kristallbildung, den Eigenschaften der Kristalle, ihrer Analyse und röntgenographischen Diffraktometer-Untersuchungen.

2.2 Eigene Versuche zur Züchtung von Cu_7Hg_6-Kristallen

2.21 Kristallisation auf fester Kupferoberfläche

Die Bildung von Kupferamalgam-Kristallen an der Phasengrenzfläche von festen Kupferblechen bei der Benetzung mit Quecksilber ist von E. SZABO DE BUCS außerordentlich eingehend untersucht worden. Alle eigenen Versuche über diesen Kristallisationsvorgang mit den unterschiedlichsten Kupfermaterialien, verschiedenen Wachstumszeiten und -temperaturen bestätigen die vom vorgenannten Autor erhaltenen Ergebnisse.
Dabei zeigt es sich, daß sich beim Bedampfen sowohl von dünnen Kupferfolien (10µ) als auch von Blechen aus Elektrolytkupfer mit Quecksilber sehr schnell eine gleichmäßige Amalgamhaut bildet, aus der dann rhombendodekaedrische Kupferamalgam-Kristalle herauswachsen. Der gleiche Effekt zeigt sich - zeitlich etwas verzögert - beim einfachen Benetzen von festem Kupfer mit Quecksilber. Dabei werden die Kupferfolien im Verlauf einiger Tage vollständig in Kupferamalgam umgewandelt, wie durch Röntgendiffraktometeraufnahmen eindeutig nachweisbar ist. Auf den Kupferblechen bedeckt sich nach 6 Tagen die Oberfläche dicht mit Amalgamkristallen.
Alle Kupfermaterialien wurden vorher mit Salpetersäure von der ihnen im allgemeinen anhaftenden Oxidschicht befreit und fettfrei gemacht. Durch Amalgamieren der Kupferoberflächen mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung wurde die Kristallbildung etwas begünstigt. Der Mechanismus der Kristallbildung wird nach I.N. STRANSKI und E. SZABO DE BUCS so dargestellt, daß im Moment der Berührung des festen Kupfers mit dem Quecksilber in der Grenzschicht fest - flüssig das Kupfer beginnen wird, im Quecksilber in Lösung zu gehen, wobei sich gleichzeitig im Quecksilber lösliches Amalgam bilden kann. Da die Löslichkeiten von Kupfer und Amalgam in Quecksilber außerordentlich gering sind, wird in der Grenzschicht die zur Keimbildung des Amalgams erforderliche Übersättigung ziemlich schnell erreicht, und die Entstehung der kristallinen Amalgamphase

beginnt auf der festen Kupferoberfläche. Dadurch wird der Grenzschicht gelöstes Amalgam entzogen, das durch weiteres in Lösung gehendes Kupfer ersetzt werden kann. Für die Richtigkeit dieser Annahme gibt es eine ganze Reihe von Hinweisen, deren vielleicht gewichtigster die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsprozesses ist. Es zeigt sich nämlich, daß von 0°C über Zimmertemperatur bis zu 50°C die Anzahl der Kristalle abnimmt, ihre Größe aber wächst.
Das erklärt sich dadurch, daß bei etwa gleicher Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber für diesen Temperaturbereich die Keimbildungsgeschwindigkeit für die Cu_7Hg_6-Kristalle ihre Wachstumsgeschwindigkeit übersteigt. Durch die Bildung vieler Keime sinkt die Übersättigung am Amalgam und das in der Grenzschicht neugebildete wird zum Aufbau vieler, aber kleiner Kristalle verbraucht. Bei 50°C - 60°C überwiegt dann die Wachtumsgeschwindigkeit der Cu_7Hg_6-Kristalle und als Folge davon bilden sich weniger Keime. Die entstehenden Kristalle werden größer, maximal 1 x 1 x 0,5 mm.
Bei höher werdenden Temperaturen nähert man sich dem Instabilitätspunkt des Amalgams. Hier wird die zur Leistung der Keimbildungsarbeit benötigte Übersättigung an Amalgamlösung nicht mehr erreicht. Als Folge davon zeigen Züchtungsversuche zwischen 60°C und 100°C mit steigender Temperatur immer weniger und schließlich gar keine Kristalle mehr.

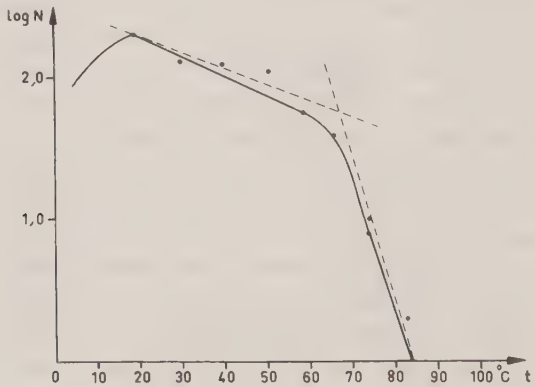

Abb. 1

Eine statistische Auswertung der gebildeten Kristallzahl auf den Kupferblechstreifen pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur durch SZABO DE BUCS erbrachte das in Abb. 1 graphisch dargestellte Ergebnis. Es gibt die vorher beschriebenen Merkmale bei der Kristallisation von Kupferamalgam aus der Grenzfläche Kupfer - Quecksilber wieder. Gleichzeitig steht es in Übereinstimmung mit qualitativ durchgeführten Kristallrückbildungsversuchen, bei denen Kupferblechstreifen, die bei Zimmertemperatur dicht mit Amalgamkristallen bewachsen waren, bei Temperaturen oberhalb von 85°C in Quecksilber aufbewahrt wurden. Dabei war zu bemerken, daß zwischen 85°C und 96°C, der von TAMMANN und STASSFURTH[2] angegebenen Stabilitätsgrenze des festen Amalgams, keine Neubildung von Kristallen erfolgt. Oberhalb von 96°C beginnt dann der Zersetzungsprozeß der vorhandenen Amalgamkristalle bis zu deren vollständiger Rückbildung bei etwa 106°C.

2.22 Kristallisation von Cu_7Hg_6 in Quecksilber-Mutterlauge

Die so beschriebene und untersuchte Züchtungsmethode an der Phasengrenzschicht stellte das bisher beste Verfahren zur Gewinnung reinster Amalgamkristalle dar. Der Mechanismus der Keimbildung wird dabei durch das Ablösen von Kupfer beim direkten Kontakt mit Quecksilber in Gang gesetzt. Die Bildung der Amalgamkristalle auf der festen Kupferoberfläche ist dabei ein reiner Phasengrenzschichteffekt.
Es ergab sich die Frage, ob man Keimbildung und Kristallwachstum aus der Phasengrenzschicht verlegen und die Kristalle direkt in der Quecksilbermutterlauge züchten könnte. Die Idee zu einem derartigen Verfahren stammt von G. STABINGIS[11] (unveröffentlicht) und ist hier bei allen Züchtungen von von Wachtumsunterlagen freien, reinsten Cu_7Hg_6-Kristallen ausschließlich angewandt worden. Dabei taucht ein beheizter Kupferstab von 5 mm Stärke (Degussa reinst: 99,999%) in ein Quecksilber-Vorratsgefäß, das am unteren Ende u-förmig abgebogen ist. Die Heizung des Kupferstabes erfolgte mit einem

Haake-Thermostaten mit einer Konstanz von $\pm$ 0,1°C. Als Füllmittel wurde Malotherm S verwandt, das mit 2 Metallschläuchen durch einen Metallzylinder gepumpt wurde. Dieser besaß am unteren Ende einen kompakten Metallblock mit einem Gewinde für die Anbringung der Kupferstäbe.

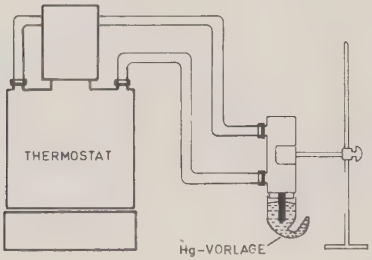

Abb. 2 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG
DER KRISTALLISATIONSAPPARATUR

Abb. 3 zeigt das eigentliche mit Quecksilber (p.A.) gefüllte Kristallisationsgefäß, in das der Kupferstab durch eine Paraffindichtung eintaucht.

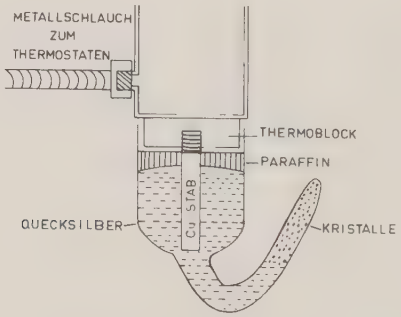

Abb. 3 KRISTALLISATIONSGEFÄSS

Beheizt man den Kupferstab mit Temperaturen über 100°C etwa 14 Tage lang, so findet man nach Dekantieren der Quecksilbermutterlauge im abgebogenen U-Rohr eine Vielzahl frei gewachsener Cu_7Hg_6-Kristalle, während der Kupferstab stark angelöst, teilweise sogar regelrecht durchgefressen ist.

Eine Verlängerung der Wachstumszeit führt zu einer geringfügig höheren Ausbeute an Cu_7Hg_6-Kristallen. Die oben genannte Zeit von 14 Tagen war der ideale Kompromiß zwischen Ausbeute und Zeitaufwand. Die hierbei erzielte Ausbeute an Cu_7Hg_6-Kristallen lag im allgemeinen bei 8 Gramm.
Die Vorbehandlung der Kupferstäbe erfolgte analog der der Kupferbleche bei der Anwendung des Verfahrens von SZABO DE BUCS und STRANSKI. Auch hier erwies sich ein vorheriges Amalgamieren der Stäbe als günstig. Es verringerte die Wachstumsdauer.
Eine Änderung der Temperatur der Kupferstäbe von 100°C auf 120°C, 140°C und 160°C bewirkte mit steigender Temperatur eine steigende Ausbeute an Cu_7Hg_6-Kristallen. Ideale Züchtungsbedingungen waren demnach 160°C und eine Versuchsdauer von 14 Tagen.

2.23 Nachbehandlung der Cu_7Hg_6-Kristalle

Läßt man die so gezüchteten Amalgamkristalle ohne jegliche Nachbehandlung an freier Atmosphäre einige Tage stehen, so zeigen sie statt ihres ursprünglich silberglänzenden Aussehens zunächst ein unansehnliches, schmutziges Grau und dann eine deutliche Kupferausscheidung auf der Oberfläche. Diese ist schon bei geringsten Mengen an der charakteristischen Kupferfarbe zu erkennen. Die die Cu_7Hg_6-Kristalle benetzende Mutterlauge enthält noch gelöstes Kupfer, das beim Verdampfen der dünnen Quecksilberschicht auf der Kristalloberfläche ausfällt. Auch könnte das anhaftende Quecksilber Anlaß zu einer Diffusion von Kupfer aus dem Kristall geben.
Zur Gewinnung sauberer Cu_7Hg_6-Kristalle wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen:
Die Cu_7Hg_6-Kristalle eines jeden Züchtungsansatzes wurden in einer Fritte mittels Wasserstrahlvakuum mit p.A. Quecksilber gründlich gewaschen, sodaß die anhaftende Mutterlauge gänzlich entfernt und durch reines Quecksilber ersetzt war. Gleich anschließend wurde dieses in einer Zentrifuge mit 6000 U/Min. abzentrifugiert (Laufzeit 1 Std.). Die erhaltenen Cu_7Hg_6-Kristalle sind vollständig trocken und danach langfristig aufbewahrbar, ohne daß irgendwelche Umwandlungserscheinungen bemerkt werden konnten.

2.24 Kristallisationsmechanismus aus der Quecksilber-Mutterlauge

Zur genauen Klärung des oben beschriebenen Züchtungsverfahrens wurde dieses systematisch variiert. Zunächst wurde ein Züchtungsversuch bei 20°C angesetzt und nach jeweils 24 Stunden abgebrochen. Auch bei einer Laufzeit von 5 Tagen fanden sich weder - wie erwartet - in der Quecksilbervorlage noch auf dem Kupferstab Cu_7Hg_6-Kristalle. Letzteres steht im Widerspruch zu den Feststellungen von SZABO DE BUCS, der beim direkten Kontakt von Quecksilber und Massivkupfer bei dieser Temperatur

und derselben Versuchszeit stets dicht mit Cu_7Hg_6-Kristallen bewachsenen Kupferuntergrund erhielt. Allerdings muß man hierbei in Rechnung stellen, daß die Versuchsbedingungen bei beiden Verfahren unterschiedlich sind. Insbesondere fehlt bei dem hier angewandten Verfahren das Vakuum; auch sind die Kupferunterlagen jeweils anders.

Bei einer Versuchstemperatur von 30°C und 120 Stunden Laufzeit unter sonst gleichen Bedingungen zeigten sich auf den Kupferstäben die ersten Wachstumskörper, die sehr dicht lagen, aber außerordentlich klein und vor allem noch nicht von definierten Flächen begrenzt waren.

Erste Mikrokriställchen mit dichter Bedeckung des Kupferstabes waren erst bei einer Temperatur von 40°C auf dem Kupfer zu finden. Dieser Befund verstärkte sich von 50°C bis zu 70°C. In der Quecksilbervorlage werden bei diesen Temperaturen überhaupt noch keine Cu_7Hg_6-Kristalle gefunden. Bei einer Versuchstemperatur von 80°C waren auf dem Kupferstab nur einige wenige, unregelmäßig auf dessen Oberfläche verteilte Cu_7Hg_6-Kristalle zu finden. Gleichzeitig jedoch hatten sich im unteren U-Rohrende des Kristallisationsgefäßes erste wenige Cu_7Hg_6-Kristalle frei ausgebildet. Mit steigender Temperatur (90°C, 100°C) stieg die Ausbeute an frei gewachsenen Cu_7Hg_6-Kristallen, während der Kupferstab völlig frei von Wachstumsformen wurde. In stärkerem Maße konnte man gleichzeitig die Ablösung des Kupfers vom Stab an einem immmer zernarbteren Aussehen erkennen.

Bis zu Temperaturen von 160°C stieg die Ausbeute an Cu_7Hg_6-Kristallen ständig. Bei 160°C wurde ein Test gemacht, um sicherzustellen, daß die Cu_7Hg_6-Kristalle nicht durch Abfallen vom Kupferstab in das U-Rohr des Versuchsgefäßes gelangt waren. Dagegen sprach zwar von vornherein die bisher gemachte Feststellung, daß bei diesen Temperaturen auf dem Kupfer gar keine Cu_7Hg_6-Kristalle mehr wachsen. Außerdem hätten sie in einem solchen hypothtischen Falle aufgrund ihrer im Vergleich zum reinen Quecksilber geringeren Dichte ganz sicherlich den

Knick des U-Rohres nicht passieren können.
Dennoch wurde in einem Testversuch vor dem Knick des U-Rohres (kupferstabseitig) ein Stopfen aus Quarzglaswolle angebracht, der dicht genug war, um keine Cu_7Hg_6-Kristalle hindurchzulassen, aber eine geschlossene Quecksilbersäule im Kristallisationsgefäß gewährleistete. Nach der üblichen Versuchsdauer von 14 Tagen befanden sich alle Cu_7Hg_6-Kristalle jenseits des Stopfens im U-Rohrende.
Alle diese Versuche zeigen, daß der Mechanismus der Kristallbildung, wie er von SZABO DE BUCS und STRANSKI beschrieben worden ist, bis zu Temperaturen von etwa 70°C exakt richtig ist. Bis dahin ist die Bildung der Kristallkeime ein reiner Grenzflächeneffekt, der zum Wachstum der Cu_7Hg_6-Kristalle auf der festen Kupferoberfläche führt. Ab 80°C aber, also in der Nähe des Instabilitätspunktes der festen Kupfer-Amalgam-Phase, wird dieser Effekt bereits aus der Phasengrenzschicht in die Quecksilbervorlage verlegt. Es entstehen bereits mehr Cu_7Hg_6-Kristalle in freiem Wachstum als auf der festen Kupferoberfläche. Mit steigender Temperatur wird diese Tendenz verstärkt und ab 100°C finden sich auf der Kupferoberfläche gar keine Kristalle mehr. In der Phasengrenzschicht kann die Keimbildungsarbeit wegen der unmittelbaren Nähe des Instabilitätspunktes nicht mehr aufgebracht werden. Alles in Lösung gehende Kupfer diffundiert in die Quecksilbervorlage und bildet dort gelöstes Kupferamalgam. Aufgrund des Temperaturgradienten im Kristallisationsgefäß wird eine zur Keimbildung nötige Übersättigung an gelöstem Amalgam zuerst im kältesten Teil des Gefäßes erreicht, nämlich am äußersten Ende des U-Rohres. Dort findet man bei diesem Verfahren tatsächlich alle Cu_7Hg_6-Kristalle. Die den Gesamtvorgang auslösende Diffusion von gelöstem Kupfer und anschließend gebildetem gelöstem Amalgam konnte natürlich durch den Stopfen aus Quarzglaswolle nicht behindert werden. Die eigentliche Keim- und Kristallbildung findet jedoch, wie es der Versuch eindeutig beweist, erst in der kältesten Zone des Kristallisationsgefäßes statt.

2.3 Analyse der Cu_7Hg_6-Kristalle mit einem modifizierten Röntgen-Fluoreszenz-Verfahren

2.31 Das Verfahren zur quantitativen Analyse

Wegen der besonders großen Widersprüche gerade bei der Analyse der Kupferamalgame wurde bewußt ein bisher noch nicht benutztes Verfahren entwickelt, nämlich eine Kombination von gravimetrischer und Röntgen-Fluoreszenz-Analyse. Dieses Verfahren verbindet eine große Genauigkeit mit gleichzeitig universeller Anwendbarkeit auch auf Analysen von in Quecksilber gelöstem Kupfer und wurde bei allen für die Untersuchungen des intermetallischen Systems Cu-Hg erforderlichen Analysen ausschließlich angewandt.
Dabei wurde das Verfahren begünstigt durch das außerordentliche hohe Gewicht aller Cu-Hg-„Verbindungen". Das gilt sowohl für die Cu_7Hg_6-Kristalle wie auch für ‚Dispersionen' von Kupfer in Quecksilber (Kupferamalgam-Plomben) und für die Lösungen von Kupfer in Quecksilber (z.B. auch für die Mutterlauge der Kristallzüchtungsansätze). Alle diese zu analysierenden Ausgangsmaterialien wurden zunächst sorgfältig auf einer Analysen-Waage mit einer Genauigkeit von 10^{-5} g ausgewogen. Anschließend wurde das Quecksilber in einer Destillationsapparatur vollständig abdestilliert. Diese Apparatur zeigt die Abb. 5 .

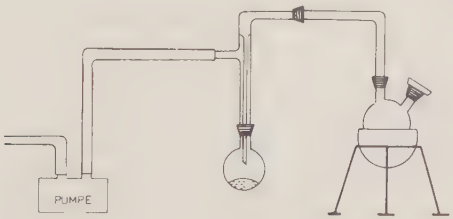

Abb.5

Sie wurde auch zur Regeneration des vielen bei den Untersuchungen benutzten Quecksilbers eingesetzt.
Das verbliebene Kupferoxid wurde mit Königswasser aufgenommen, zur Trockne eingedampft und anschließend in 1/10 n HCl gelöst. Zur Herstellung der Standardlösungen für die Eichkurven der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse wurde ganz analog von CuO ausgegangen, das dann in gleicher Weise behandelt wurde und in 100 ml 1/10 n HCl gelöst wurde. Dabei wurden Ausgangslösungen mit sehr großer Kupferkonzentration (4 g/100 ml) gewählt. 50 ml dieser Lösungen wurden dann mit einer Pipette abgenommen und in einem weiteren 100 ml Kolben durch Auffüllen mit 1/10 n HCl auf die Hälfte der Ausgangskonzentration verdünnt. Dieses Verfahren wurde bis zu Konzentrationen von etwa 100 µg/100 ml 1/10 n HCl fortgesetzt, wobei der gesamte Meßbereich der Röntgen- Fluoreszenz-Analysen-Apparatur ausgenutzt wurde.

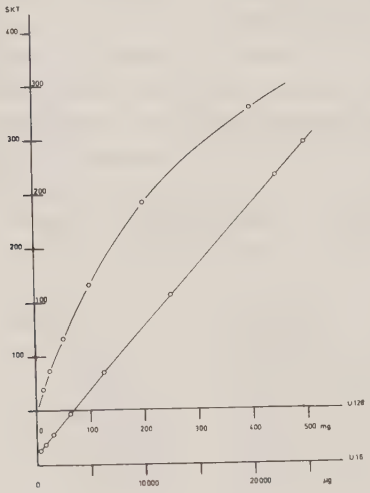

Abb 6

Auf diese Weise waren sowohl hohe (Cu_7Hg_6-Kristalle, Plombenamalgam) als auch niedrigste (Lösungen von Kupfer in Quecksilber) Kupferkonzentrationen analytisch erfaßbar.

Außerdem wurde der bei der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse störende und schwer in Rechnung zu stellende sogenannte Matrixeffekt mit diesem Verfahren experimentell völlig ausgeschaltet. Vorherige Tests mit binären Lösungen von Kupfer- und Quecksilbersalzen hatten gezeigt, daß gerade der Einfluß der schweren Quecksilberatome aufgrund von Mehrfach-Absorption und Anregung zu Sekundär- und Tertiärstrahlung die Analysen außerordentlich unsicher macht. Das ist bei diesem modifizierten Röntgen-Fluoreszenz-Analysen-Verfahren völlig vermieden worden, da lediglich auf Kupfer analysiert wird und der Matrixeffekt des Lösungsmittels stets konstant bleibt.[13]

2.32 Ergebnisse der Analysen von Kupferamalgam-Kristallen

Erste Hinweise auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse von SZABO DE BUCS und KRÖNERT lieferten die Kristallisationsversuche selbst. Bei einem der ersten wurde der Kupferstab vor Beginn und nach Beendigung des Versuches ausgewogen. Die Ablösung an Kupfer betrug 2,3 g bei gleichzeitiger Kristallausbeute von 8,15 g . Bei einer unterstellten Zusammensetzung der Kristalle als Cu_7Hg_6 bedeutet das einen Kupferanteil von 2,2 g. Der Differenzbetrag konnte als im Quecksilber gelöst verbliebenes Kupfer erklärt werden. Alle anderen in Frage kommenden Kristallzusammensetzungen hätten jedenfalls wesentlich ungünstigere Verhältnisse ergeben. Zur Kontrolle der eigentlichen Fluoreszenzanalyse wurde dieses Verfahren, allerdings mit wesentlich genaueren Ein- und Auswaagen der Kupferstäbe und Kristallausbeute, beibehalten. Parallel dazu liefen die eigentlichen Analysengänge.
Bei allen Kristallanalysen wurden Proben mit der größten Ausbeute und dem saubersten Aussehen ausgewählt, um einerseits höchstmöglichste Genauigkeit und zugleich Sicherheit der Analysenergebnisse zu erzielen. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden die Analysen in weit auseinanderliegenden Zeitabständen mit den Ausbeuten verschiedenster Züchtungsansätze vielfach wiederholt.

Gleich die erste Analyse nach dem beschriebenen Röntgen-Fluoreszenz-Verfahren ergab eine klare Bestätigung der Ergebnisse von SZABO DE BUCS, KRÖNERT (elektrolytisch) und STABINGIS[11] (Beckmann-Photometer, unveröffentlicht). Dabei muß erwähnt werden, daß die Analysen der beiden ersten Autoren mit geringen Mengen an Ausgangsmaterial vorgenommen wurden, was auf das ältere Züchtungsverfahren zurückzuführen ist, das keine so großen Ausbeuten lieferte. So konnten bei den damaligen Untersuchungen mit nur einigen Hundert Milligramm Kupferamalgam-Kristallen gewisse Unsicherheiten nicht ganz ausgeschlossen bleiben. Insbesondere führte auch das Abtrennen der Kristalle vom Kupferblech zu Schwierigkeiten, da den Kristallen keine Kupferschicht von der Wachstumsoberfläche mehr anhaften durfte.

Durch das Wachstum in freier Quecksilber-Mutterlauge sind diese Nachteile hier vermieden, und bei etwa 10-facher Ausbeute ist auch die erreichbare Genauigkeit in den Ergebnissen größer. Unsere erste Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

Kristall-Einwaage: 7,02599 g

Der theoretische Kupfergehalt bei einer Zusammensetzung von Cu_7Hg_6 müßte 26,99 % betragen. Das wären in diesem Fall 1,896(31)g gewesen. Die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse ergab bei einem Untersetzungsfaktor von 64 an der Apparatur einen Ausschlag von 95 Skalenteilen auf dem Mittelwertschreiber. Das entspricht einer Kupferkonzentration von 1,903 g und danach einem Kupfergehalt der Kristalle von 27,08 %. Die der Zusammensetzung von Cu_7Hg_6 ähnlichsten stöchiometrischen Möglichkeiten einer Kupferamalgambildung wären Cu_6Hg_6 (Cu Hg, entsprechend älteren Literaturangaben) und Cu_8Hg_6. Eine Gegenüberstellung der benötigten Kupferanteile gegenüber Cu_7Hg_6 zeigt folgende Übersicht:

	Cu_6Hg_6	Cu_7Hg_6	Cu_8Hg_6
Gewichtsprozent Cu:	24,05	26,99	29,69

Das Analysenergebnis weist eindeutig auf die Zusammensetzung Cu_7Hg_6 hin.

Parallel laufende Analysen von Kupferlösungen in Quecksilber, die wegen der außerordentlich geringen Kupferkonzentration ständig durch Leermessungen kontrolliert wurden, zeigten, daß die Spektral-Analysen-Röntgenröhre mit Chromanode geringe Kupferstrahlung abgab. Aufgrund langer Betriebsdauer war die auf Kupfergrund angebrachte Chromanode offenbar an wenigen Stellen für die dort entstehende Kupferstrahlung durchlässig geworden. Mit einer neuen Chromröhre verschwand dieser Effekt. Die Analysenergebnisse lagen jetzt geringfügig niedriger als der theoretische Wert von 26,99%. Auf diese Tatsache wird später noch eingegangen.
Zur Kontrolle war durch Auswaage der Kupferstäbe vor und nach den Kristallisationsversuchen und Vergleich mit der Kristallausbeute dieser Züchtungsansätze eine Überprüfung der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse möglich. Auch hierbei wurden Proben mit größerer Ausbeute zur Auswertung herangezogen. Die nachfolgende Tabelle zeigt dafür drei Beispiele von Züchtungen über jeweils 14 Tage.

Tabelle 2

Temperatur (°C)	Gew.d.Cu-Stabes (g)		Differenz (g)	Ausbeute (g)	Gew.%
	vorher	nachher			
140	6,83460	5,70110	1,13350	4,18810	27,06
120	6,81475	5,24525	1,56950	5,85615	26,80
100	6,80865	6,13915	0,66950	2,47440	27,05

Für den Mittelwert ergibt sich hieraus 26,97% Kupfer. Dieser Wert steht im Einklang mit den aus der Röntgen-Fluoreszens-Analyse erhaltenen Ergebnissen, wenn man berücksichtigt, daß in der Mutterlauge ebenfalls noch geringe Mengen an gelöstem Kupfer (≈0,003%) enthalten sind, die diesen Wert herabmindern. Als vorläufiges Analysenergebnis wird mit 26,96% Kupfer in den Kristallen dennoch eine Zusammensetzung von Cu_7Hg_6 eindeutig bestätigt. Korrekturen am Analysenergebnis ergaben sich später aus Aussagen der Verdampfungsmessungen und werden dort noch einmal kurz behandelt.

2.4 Röntgenographische Untersuchungen an Cu, Hg und Cu_7Hg_6

Zur Überprüfung der beim Einwirken von Quecksilber auf Kupfer entstehenden, möglicherweise unterschiedlichen Amalgame bot sich eine röntgenographische Kontrolle an. Diese wurde auf einem Röntgen-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlenquellen wurden Röntgenröhren mit Kupfer-, Molybdän- und vornehmlich Silber-Anoden benutzt. Der Winkelbereich der Röntgen-Interferenzen konnte wahlweise kontinuierlich oder auch stufenweise auf dem Goniometer abgetastet werden. Letzteres Meßverfahren wurde über einen Counting-Rate-Computer vollautomatisch gesteuert und gestattete eine Messung der Impulsrate mit konstanter Quantenzahl. Dadurch lassen sich die Streuintensitäten für alle Winkel mit gleichem Relativfehler messen. Die bei Untersuchungen gerade von nichtkristallinen Substanzen (reines Quecksilber) unerläßliche Voraussetzung einer strengen Monochromatik der Röntgenstrahlung wurde durch einen Pentaerythrit-Flachkristall-Monochromator erreicht. Dieser ist direkt vor dem Szintillationszählrohr angebracht und sorgt damit zusätzlich für eine Trennung der inkohärenten vor der kohärenten Röntgenstrahlung. Da durch genaues Vermessen der Röntgen-Interferenz-Diagramme eventuelle strukturelle Änderungen des intermetallischen Systems Cu-Hg festgestellt werden sollten, wurden zunächst die Diagramme von reinem Kupferpulver, reinen fein-

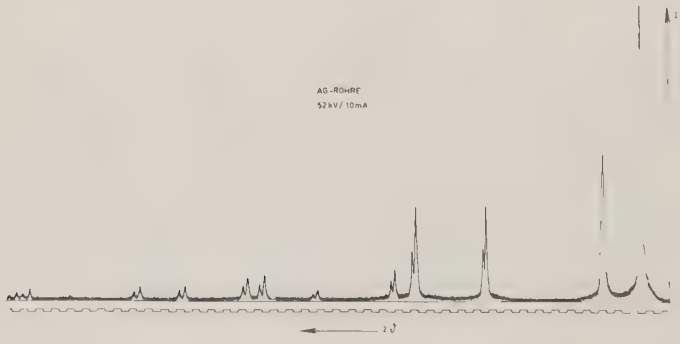

Abb.7 RÖNTGEN-INTERFERENZ-DIAGRAMM VON Cu-PULVER

gemörserten Cu_7Hg_6-Kristallen (Abb.8) und reinem Quecksilber (Abb.9) aufgenommen. Eine genaue röntgenographische Auswertung dieser drei Diagramme war nicht erforderlich, da die Substanzen auf diese Weise bereits untersucht worden sind. Für die vorliegenden Untersuchungen sollten sie lediglich als Indikator auf mögliche Änderungen im System Cu-Hg dienen.

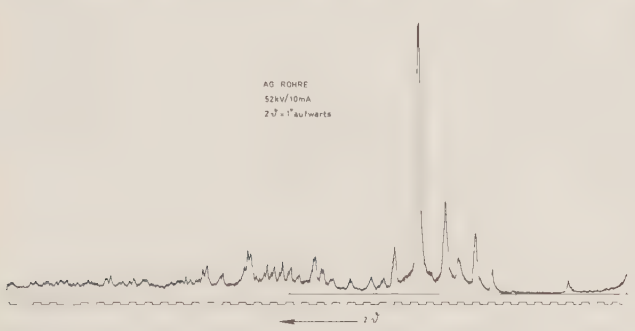

Abb.8 RÖNTGEN-INTERFERENZ-DIAGRAMM VON Cu_7Hg_6-KRISTALLEN

Dennoch ergibt sich beim Vergleich des Kupfer-Pulver-Diagramms mit dem von Cu_7Hg_6 eine beachtenswerte qualitative Aussage. Während das Kupfer-Diagramm ein durchaus übliches Bild einer genauen Diffraktometermessung liefert, weist die vom Cu_7Hg_6 gelieferte Interferenz-Aufnahme ein bemerkenswertes Verhalten im Untergrund auf. Dieser ist bei niedrigen Winkelwerten anfangs stark unterdrückt, wie es beim Einsatz von Monochromator und Diskriminator während der Registrierung erwartet werden muß. Mit dem Erscheinen der ersten stärkeren Linien jedoch erhöht er sich plötzlich und behält auch im weiteren Kurvenverlauf ein welliges Aussehen. Da die Linien des Diagramms bei Benutzung der sehr kurzwelligen $Ag_{K\alpha}$-Linie sehr dicht liegen, wurde dieses Merkmal solcher Cu_7Hg_6-Diagramme zunächst mit einem Überlappen der Linienausläufe erklärt. Weitere

röntgenographische Interferenzmessungen - insbesondere an den ‚Dispersionen' von Kupfer in Quecksilber - ließen aber im folgenden eine weitaus plausiblere Deutung dieser Erscheinung zu.
Speziell sollte das Interferenzverhalten des Quecksilbers nach ‚Aufnahme' von Kupfer auf eventuelle Änderungen überprüft werden. Deshalb wurden diese Streudiagramme größtenteils nach dem zeitraubenderen, aber genaueren Meßverfahren mit Stufenregistrierung (Methode konstanter Quantenzahl) angefertigt.

Abb.9 RÖNTGEN-INTERFERENZ-DIAGRAMM VON QUECKSILBER

Die Abb. 9 und Abb. 10 zeigen jeweils ein Quecksilber-Diagramm beider Aufnahmeverfahren. Diese Diagramme wurden bei den folgenden Untersuchungen speziell der flüssigen Phase des Kupferamalgams zu Vergleichszwecken benutzt.

Abb.10 Hg-STREUKURVE IN STUFENREGISTRIERUNG

3. Das System Kupfer-Quecksilber in flüssiger Phase

3.1 Dispersionen von Kupfer in Quecksilber

3.11 Vorversuche

Das ursprüngliche Ausgangsproblem der vorliegenden Arbeit sollte eine röntgenographische Untersuchung der flüssigen Phase des Kupferamalgams sein. Dabei war vornehmlich an eine Flüssigkeitsstrukturuntersuchung an einer Schmelze von Cu_7Hg_6-Kristallen gedacht. Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß man diese Kupferamalgam-Kristalle nicht schmelzen kann. Vielmehr behalten sie bis zum Instabilitätspunkt ihr kristallines Gefüge, um dann sofort reines Quecksilber abzugeben. Vorversuche in einer mit feingemörserten Cu_7Hg_6-Kristallen gefüllten und dann abgeschmolzenen Quarzglaskapillare (Markröhrchen), die für die röntgenographische Untersuchung im Diffraktometer

vorgesehen war, zeigten oberhalb von 100°C eine völlige Umwandlung der Amalgam-Kristalle. Dabei war der Zerfall der Kristalle aufgrund der Oxidation sowohl von Quecksilber als auch von Kupfer von Farbumwandlungen begleitet, die die Bildung der jeweiligen Oxide aufzeigten.
Daraufhin wurde der Schmelzversuch in einer Inert-Atmosphäre von N_2 wiederholt. Auch hier dampft Quecksilber ab und die Cu_7Hg_6-Kristalle zerkrümeln in reines Kupfer. Selbst bei einer zusätzlichen Vorgabe einer Quecksilbervorlage erfolgt kein Schmelzen der Amalgam-Kristalle, sondern auch hier ihre Zersetzung in die beiden Ausgangskomponenten.
Nach dem Mißlingen aller Schmelzversuche wurde durch langzeitige Schüttelversuche mit feinverteiltem Elektrolyt-Kupferpulver versucht, möglichst große Mengen von Kupfer in Quecksilber zu lösen. Versuche bei Zimmertemperatur ergaben, daß sich - bis auf die schon erwähnte geringe Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber - dadurch keine Verbindung der beiden Metalle herstellen ließ. Alle Kupferkristalle ließen sich beim Abnutschen durch eine feine Fritte wieder vollständig vom Quecksilber trennen. Auch bei mit HNO_3 zur Zerstörung einer Oxidschicht vorbehandeltem Kupferpulver ergab sich das gleiche Ergebnis; ebenso bei vorher amalgamiertem Kupferpulver. Demzufolge erbrachten alle Röntgenuntersuchungen des abgenutschten Quecksilbers exakt gleiche Interferenzaufnahmen wie sie die Abb. 9 und 10 zeigen.

3.12 Herstellung von Kupferamalgam-‚Pasten'

Deshalb wurde ein seit längerer Zeit bekanntes Verfahren angewandt, ein intermetallisches System Cu-Hg aufzubauen. Verreibt man nämlich Kupferpulver mit Quecksilber unter gleichzeitiger Anwesenheit einiger Tropfen HNO_3 zur Entfernung der Oxidschicht auf dem Kupfer und etwas $Hg(NO_3)_2$-Lösung zum Amalgamieren des Kupfers, so nimmt das Quecksilber Kupfer auf.

Dabei gewinnt diese „Verbindung" in Abhängigkeit von dem eingebrachten Kupfergehalt eine mehr oder weniger pastöse Konsistenz. Durch Zugabe von weiterem Quecksilber erzielt man einen zähflüssigen Zustand; man kann die ‚Dispersion' von Kupfer in Quecksilber also wieder beliebig verdünnen. Andererseits führt eine weitere Zugabe von Kupfer zu einer zähen Paste, die nach einiger Zeit zu einer spröden Legierung aushärtet, die kristallines Gefüge besitzt.
Auf diese Weise erhält man ein festes Kupferamalgam, wie es in gleicher Form auch von Dentisten als Material für Zahnplomben verwandt wurde und zum Teil noch wird (überwiegend bei Kindern). In älterer Literatur kann man Angaben finden, nach denen Kupfer und Quecksilber in allen möglichen Verteilungen von 0 bis zu 100% beliebig mischbar sind. Das geht vermutlich auf diese Art,ein Kupferamalgam herzustellen,zurück.
Eigenschaften und Zusammensetzung dieses intermetallischen Systems zwischen Kupfer und Quecksilber waren deshalb von besonderem Interesse.

3.13 Analysen solcher Amalgam-‚Pasten'

Zur Analyse solcher ‚Plomben'-Amalgame konnte das Röntgen-Fluoreszenz-Verfahren in gleicher Weise wie bei den Cu_7Hg_6-Kristallen benutzt werden. Nach dem Aushärten wurden sie sorgfältig gewogen. Anschließend wurde das Quecksilber verdampft und die Analyse auf die verbleibende Kupferkonzentration durchgeführt. Bei unseren ersten drei Proben lieferte die Analyse folgendes Ergebnis:

Amalgam-Paste (AP)1: 16,66% Kupfer
AP 2: 14,12% Kupfer
AP 3: 18,05% Kupfer

Diese unterschiedlichen Ergebnisse bei äußerlich gleichem metallischen, grauen und spröden Aussehen ließen bereits auf Einschlüsse von freiem Quecksilber in diesen Amalgamen

schließen. Um das Verhalten dieser Cu-Hg-‚Verbindungen' besser kontrollieren zu können, wurden bewußt ‚Dispersionen' von Kupfer unterschiedlichster Konzentration in Quecksilber hergestellt. Dabei wurde so vorgegangen, daß zunächst eine möglichst kupferreiche Amalgam-Paste hergestellt wurde. Ein Teil davon wurde in frischem Zustand (und noch pastös) mit Quecksilber mehrfach verdünnt.
In der folgenden Tabelle sind die Analysenergebnisse einer Reihe solcher ‚Amalgame' zusammengestellt.

Tabelle 3

Nr. des Amalgams	Einwaage (g)	U-Faktor x Skt	Kupferkonzentration (g)	Gew.% Kupfer
AP 11	8,20750	64 x 70	1,36	16,60
Verd. 1	8,17415	32 x 85	0,73	8,90
AP 12	8,04817	64 x 77	1,55	19,25
Verd. 1	8,06009	64 x 55	1,00	12,49
AP 13	4,25470	32 x 76	0,65	15,27
Verd. 1	7,19690	16 x 57	0,22	3,05
AP 14	8,13980	64 x 63	1,19	14,62
Verd. 1	7,88790	32 x 83	0,72	9,12
Verd. 2	7,90790	16 x 96	0,38	4,80
AP 18	8,19375	64 x 64	1,24	14,43
Verd. 1	9,37985	64 x 59	1,09	11,62
Verd. 2	8,00675	32 x 89	0,75	9,36
Verd. 3	7,83325	32 x 61	0,50	6,38
Verd. 4	9,40910	32 x 59	0,48	5,10
Verd. 5	13,79200	32 x 72	0,61	4,42

Die Tabelle zeigt schon, daß die auf diese Art herstellbaren Amalgame am häufigsten eine Kupferkonzentration um 15% aufweisen. Solche Pasten besitzen ein quecksilbernes sauberes Aussehen, das erst beim Aushärten in eine Graufärbung um-

schlägt. Die höchsten von uns erreichten Kupferkonzentrationen lagen bei 22%. Jedoch ist bei ‚Dispersionen' dieser Art fast immer ein Diffundieren von Kupfer an die Oberfläche zu beobachten. Diese Pasten härten außerdem so schnell aus, daß eine Beobachtung des Aushärtungsprozesses durch Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen schwierig wird. Bei einem Kupfergehalt unter 10% bleiben die ‚Dispersionen' zähflüssig und eine Aushärtung wird nicht mehr erreicht. Vielmehr bildet sich nach langer Lagerzeit ein in Quecksilber gebetteter Amalgamgries.
Ausgehärtete Amalgam-Pasten sind spröde, metallisch wirkende Stoffe nicht ganz homogener Zusammensetzung, da beim Aushärten sehr oft Kupfer an die Oberfläche gelangt. Die Anfertigung eines Schliffes zeigte, daß zum Teil auch im Innern der Amalgamblöcke einzelne Zentren nicht amalgamierter Kupferzusammenballungen vorkamen. Andererseits ließen sich in feinen Hohlräumen des Amalgams unter dem Mikroskop Einschlüsse von reinem Quecksilber erkennen.

3.14 Röntgenographische Kontrolle des Aushärtungsprozesses

Am idealsten ließ sich der Aushärtungsprozeß bei ‚Dispersionen' mit einem Kupfergehalt zwischen 15% und 18% verfolgen. Ein Beispiel hierfür zeigt die Abb. 11 .

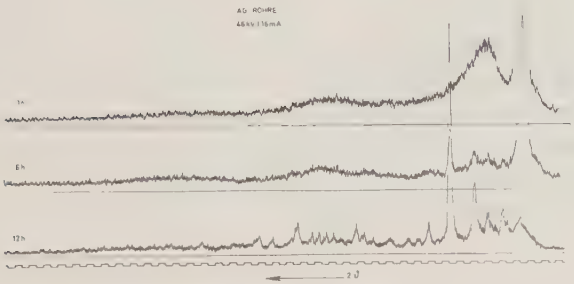

Abb. 11 AUSHÄRTUNGSPROZESS VON KUPFERAMALGAM

Man erkennt, daß die frisch hergestellte ‚Dispersion' von feinverteiltem Elektrolytkupferpulver in Quecksilber von diesem so vollständig benetzt ist, daß zunächst eine reine Quecksilber-Streukurve registriert wird. Nach einiger Zeit setzt die Bildung des Kupferamalgams ein und dessen stärkste Linien ‚wachsen' aus dem für Flüssigkeiten charakteristischen Streudiagramm des Quecksilbers, das selbst immer intensitätsschwächer wird. Nach erfolgtem Aushärteprozeß erhält man das vollständige Liniendiagramm des Kupferamalgams, daß allerdings von noch schwach ausgebildeten Resten des Quecksilber-Streudiagramms unterlagert wird. Daran wird erkennbar, daß winzige Ansammlungen reinen Quecksilbers auf dem Kupferamalgam verblieben sind, die ebenfalls noch zu Interferenzen Anlaß geben.
Wenn dies schon für die Oberfläche des Amalgams gilt, läßt sich vermuten, daß es in noch stärkerem Maße im Innern der Fall ist.

3.15 Preß-, Zentrifugier- und Abdampfversuche und ihre Ergebnisse

Aus diesem Grunde wurden ausgehärtete Amalgam-Pasten unterschiedlichster Lagerzeit und mit variiertem Kupfergehalt einer Reihe von Tests unterzogen. Generell läßt sich aus ihnen bei Temperaturen oberhalb von 100°C genau wie aus den Cu_7Hg_6-Kristallen das Quecksilber leicht verdampfen, wonach CuO als Rückstand verbleibt.
Interessanter aber waren Versuche in der Zentrifuge. Bei frisch hergestellten ‚Dispersionen' von Kupfer in Quecksilber ließen sich beide Metalle vollständig wieder voneinander trennen. Analysen des abzentifugierten Quecksilbers auf Kupfer ergaben Werte von 0,0020% bis 0,0024%. Daß die Menge von gelöstem Kupfer in diesem Bereich variiert, dürfte eine Folge unterschiedlicher Anrührzeit sein. Jedenfalls ergibt sich kein Widerspruch zu anderen Literaturwerten.
Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen des verbliebenen Kupferpul-

vers zeigten außer den Kupferlinien einige schwach ausgeprägte Amalgamlinien und bewiesen so, daß beim Verreiben von Kupfer mit Quecksilber der Amalgamierungsprozeß bereits beginnt.

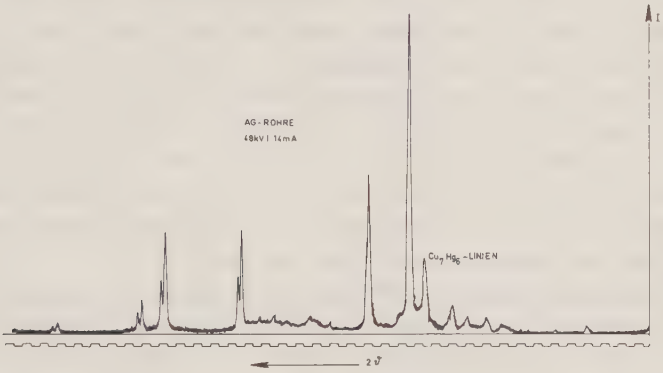

Abb.12 Cu-STREUKURVE MIT SCHWACHEN AMALGAMLINIEN

Die gleichen Versuche in der Zentrifuge wurden mit bereits ausgehärteten Amalgamen gemacht. Das massive, spröde Gefüge wurde davon nicht beeinflußt. Es ließen sich jedoch große Mengen Quecksilber abzentrifugieren, obwohl bei längeren Aufbewahrungszeiten auf der Oberfläche kein Quecksilber mehr zu erkennen war.
Schon diese Tatsache läßt für den Aufbau dieser Kupferamalgame die folgende Deutung zu. Durch das Verreiben von Kupfer mit Quecksilber entsteht eine inhomogene Dispersion von feinverteilten Kupferbröckchen in Quecksilber. Es beginnt der gleiche Prozeß wie bei der Kristallbildung. In Lösung gehendes Kupfer ermöglicht die Bildung zunächst gelösten Amalgams, das bei schnell erreichter Überkonzentration Kristallkeime

bilden kann. Diese wachsen bei ausreichend hoher Kupferkonzentration zu einem polykristallinen Gitterwerk von Cu_7Hg_6 zusammen, die Paste härtet aus. Da die Verteilung der Kupferbröckchen im Quecksilber eine willkürliche ist, können dabei Hohlräume entstehen, die ‚unverbrauchtes' reines Quecksilber enthalten. Andererseits wird es auch Stellen mit Kupferüberschuß geben, welches dann auch nicht umgesetzt wird. Da bei der Herstellung dieser Amalgame der Kupferanteil höchstens 22%, meistens aber weniger betrug, ergibt sich gegenüber der Zusammensetzung Cu_7Hg_6 (26,999% Cu) ein deutlicher Quecksilberüberschuß.

Man kann sich ein solches ausgehärtetes Kupferamalgam deshalb berechtigt als eine Art Schwamm vorstellen, dessen Kavernen das überzählige Quecksilber auffüllt.

Diese Vorstellung konnte alle bis dahin festgestellten Eigenschaften der Amalgame erklären, insbesondere den Aushärteprozeß, seine zeitliche Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, den Quecksilberüberschuß gegenüber Cu_7Hg_6-Kristallen, das den Kristallen gleiche Röntgen-Interferenz-Diagramm, die Sprödigkeit des Amalgams.

Zur Überprüfung wurden deshalb ausgehärtete Amalgame verschiedenster Aufbewahrungszeit unter Drucken von 200 - 300 atm. gepreßt. Aus allen Proben ließen sich erhebliche Mengen reinen Quecksilbers herauspressen. Die vorher metallisch spröde erscheinenden Proben waren nach dem Pressen plastisch und erinnerten an den erwähnten Amalgamgries bei zu geringer Kupferkonzentration der Ausgangsdispersion. Das ist durch völlige Zerstörung des Schwammgitters und das Eindrücken aller Hohlräume erklärlich. Da durch Durchmischen von Kupfer mit Quecksilber auch von Zahnärzten Amalgamplomben hergestellt werden, sind hier ähnliche Verhältnisse zu erwarten und nur bei einer exakten Zusammensetzung von Cu_7Hg_6 wäre nicht mit freiem Quecksilber zu rechnen.

Eine Analyse eines originalen Dental-Kupferamalgams ergab aber nur 25,09% Kupfer. Der anschließend durchgeführte Preßversuch zeigte eindeutig winzige auspreßbare Quecksilbertröpfchen! Bei Silberamalgam-Plomben dagegen war dies nicht zu beobachten.

3.2 Löslichkeitsuntersuchungen

Da mit dem Lösungsprozeß von Kupfer in Quecksilber sowohl die Ausbildung von Cu_7Hg_6-Kristallen auf der festen Kupfer-Grenzschicht und in freier Quecksilber-Mutterlauge als auch die Bildung eines polykristallinen Cu_7Hg_6-Gitterwerkes aus Kupferdispersionen in Quecksilber in Gang gesetzt wird, gewann das Löslichkeitsvermögen von Kupfer und Cu_7Hg_6 in Quecksilber besonderes Interesse.

3.21 Kupfergehalt der Mutterlauge der Kristallzüchtungsversuche

Bei der Variation der Kristallzüchtungsbedingungen (s.2.24) wurde nach Beendigung der Versuche stets eine Trennung der gebildeten Cu_7Hg_6-Kristalle von der Quecksilber-Mutterlauge durch Abnutschen über eine feine Fritte erreicht. Diese Mutterlauge wurde dann auf ihren Kupfergehalt untersucht. Die dabei erhaltenen Analysenergebnisse stehen unabhängig von Zeitdauer (überwiegend allerdings 14 Tage) und Temperatur des Kupferstabes der einzelnen Züchtungsansätze mit geringfügigen Streuungen in Übereinstimmung. Der gebildete Mittelwert aus 35 Analysen ergibt einen Kupfergehalt von 0,0027(3)%. Einen Vergleich mit anderen Literaturangaben (gefunden bei SZABO DE BUCS[6]) gibt die folgende Aufstellung:

GOUY	0,001 % bei 15 - 18°C
IRVIN-RUSSELL	0,002 %
HUMPHREYS	0,0031% bei 27°C
SZABO DE BUCS	0,003 % bei 20°C
RICHARDS und CARROD-THOMAS	0,0024%
TAMMANN-KOLLMANN	0,0032% indirekt

Als die genauesten dieser Angaben sind zweifellos die letzteren vier anzusehen. Im Bereich dieser Ergebnisse liegt auch der hier gefundene Wert. Er zeigt die bereits bekannten geringen

Löslichkeiten von Kupfer und Kupferamalgam in Quecksilber.

3.22 Zur Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber

SZABO DE BUCS führte als einziger der vorgenannten Autoren eine Untersuchung über die Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber als Funktion der Temperatur durch. Dabei beließ er amalgamierte Kupferdrähte 6 Tage lang in mit Quecksilber gefüllten Porzellanschiffchen, die sich in auf 10^{-5} Torr evakuierten und dann abgeschmolzenen Glasrohren befanden, bei Temperaturen von 60, 80, 100, 120 und 150°C im Trockenschrank. Seine Analysen ergaben ein exponentielles Ansteigen der Sättigungskonzentration von Kupfer in Quecksilber mit steigender Temperatur. Dabei wurden die Analysen nach Abdampfen des Quecksilbers kolorimetrisch auf Kupfer durchgeführt.
Da damals die Möglichkeit des freien Kristallwachstums in der Quecksilber-Mutterlauge bei höheren Temperaturen noch nicht bekannt war, ergab sich der Verdacht, daß bei dem angewandten Analysenverfahren nicht nur das in Quecksilber gelöste Kupfer gefunden worden ist, sondern zusätzlich das in Cu_7Hg_6-Mikrokristallen gebundene.Deshalb wurden die Löslichkeitsversuche von SZABO DE BUCS in etwas modifizierter Form wiederholt. Dazu wurden zunächst gleichlange und in gleicher Weise vorbehandelte (Zerstörung der Oxidschicht mit HNO_3) Kupferdrähte in mit Quecksilber gefüllte Glasröhrchen gebracht und diese im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrt. In Abständen von 2 Tagen wurden je drei Proben entnommen. Das Quecksilber wurde in bereits beschriebener Weise abgefrittet und anschliessend analysiert.
In Übereinstimmung mit den bereits bei den Kristallzüchtungen gemachten Beobachtungen zeigte sich, daß die Kupferdrähte bis zu 80°C mit Mikrokristallen von Cu_7Hg_6 bedeckt waren. Dabei nahm ihre Zahl auch hier von 50°C an mit steigender Temperatur ab. Bei 100°C waren auf den Kupferdrähten auch unter dem Mikroskop keine Kristalle mehr zu erkennen. Bis zu dieser Temperatur ergaben die Analysen auf Kupfer im

abgefritteten Quecksilber die gewohnten Werte. Das änderte sich bei Temperaturen bis zu 160°C nicht. Dafür wurden aber von 100°C an in wachsender Zahl Mikrokristalle von Cu_7Hg_6 auf der Fritte gefunden.
Zu gleichen Ergebnissen führte eine analoge Versuchsreihe, bei der statt Kupferdraht dünne Kupferbleche verwendet wurden.
Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß bei den Analysen von SZABO DE BUCS die damals noch nicht bekannte Art des Kristallwachstums in der Quecksilber-Mutterlauge bei höheren Temperaturen unberücksichigt geblieben ist und die mit steigender Temperatur in immer größerer Zahl wachsenden Kristalle nicht abgefrittet und dadurch mitanalysiert worden sind.
Kontrollen von Löslichkeitsversuchen ergaben bei 75°C und 100°C folgende Werte unter sonst gleichen Bedingungen:

75°C		100°C	
gefrittet	nicht gefrittet	gefrittet	nicht gefrittet
0,0027%	0,0061%	0,0028%	0,0100%

Das zeigt, daß tatsächlich ein Teil des von SZABO DE BUCS analytisch gefundenen Kupfers nicht in Lösung gegangen war, sondern aus gebildeten Cu_7Hg_6-Kristallen und gelöstem Cu_7Hg_6 bestand. Da die beiden Prozesse von Kupfer-Löslichkeit im Quecksilber und Cu_7Hg_6-Kristallbildung mit steigender Temperatur eng verknüpft sind, erscheint deshalb eine Bestimmung der Sättigungskonzentration von in Quecksilber gelöstem reinem Kupfer bei hohen Temperaturen experimentell kaum möglich, da außer gelöstem Cu_7Hg_6 auch immer Cu_7Hg_6-Mikrokristalle in der Mutterlauge vorhanden sind. Ein Orientierungsversuch, wenigstens die Mikrokristalle bei 80°C abzufritten, erwies sich bereits als außerordentlich schwierig und ergab in der abgefritteten Quecksilber-Mutterlauge einen Kupferanteil von wiederum nur 0,0027%.

4. Verdampfungsversuche

4.1 Vorversuche

Während sich bei der Beurteilung des Verhaltens des intermetallischen Systems Cu-Hg in fester und flüssiger Phase bisher Widersprüche und zumindest Unsicherheiten ergeben hatten, ist über die gasförmige Phase bislang überhaupt nichts bekannt geworden. Das Hauptanliegen der vorgelegten Arbeit sollte es deshalb sein, hierüber experimentell erste Ergebnisse zu gewinnen.
Durch den erwähnten Zersetzungsprozeß von Cu_7Hg_6 oberhalb des von TAMMANN und STASSFURTH bei 96°C angegebenen Instabilitätspunktes und den hohen Partialdampfdruck des Quecksilbers war dabei von vornherein festgelegt, daß man außerordentlich sorgfältig messen mußte. Ein Vorteil jedoch lag darin, daß es möglich sein mußte, Messungen mit reinem Quecksilber in direktem Vergleich zu Verdampfungen der festen Phase durchzuführen. Andererseits bringt aber gerade das Arbeiten mit Quecksilber im bei Verdampfungsmessungen erforderlichen Hochvakuum ganz spezielle Probleme.
Deshalb wurde eine Reihe von Vorversuchen gemacht. Vornehmlich galt es, das günstigste Material für die Auffängerfolie zu finden. Dazu wurde im Hochvakuum zunächst Quecksilber gegen Folien gedampft. Als Testmaterial boten sich dazu besonders alle Metalle an, die sich auch sonst leicht amalgamieren lassen. Die zunächst qualitativen Versuche wurden mit Aluminium-, Kupfer- und Goldfolien durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß Goldfolien zwar am besten geeignet waren, jedoch ohne zusätzliche Kühlung keinesfalls das aufgedampfte Quecksilber quantitativ fingen.
Damit war klargestellt, daß eines der Hauptprobleme der Mes-

sung in der Kühlung der Auffängerfolie bestehen würde. Als Meßgerät war eine elektromagnetisch kompensierende Mikrowaage der Fa. Sartorius vom Typ 4101 vorgesehen. Die Kühlung mußte deshalb außerdem ein Vordringen des verdampften Quecksilbers in die Waage und in die Pumpen verhindern.

4.2 Experimenteller Teil

4.21 Beschreibung der Meßapparatur

4.211 Der Vakuumteil

Die Verwendung einer empfindlichen Mikrowaage für die Messungen von Kondensationsgeschwindigkeit und -druck erforderte eine erschütterungsfrei laufende Vakuumanlage. Sie bestand aus einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe mit einem kurzfristig erreichbaren Enddruck von 10^{-3} Torr und einer luftgekühlten Öl-Diffusionspumpe vom Typ Leibodiff 170 L, die ein Endvakuum von etwa 7.10^{-7} Torr zu erreichen gestattete. Zur Vermeidung von Erschütterungen waren Vorpumpe und Hochvakuumpumpe durch einen 1,5 m langen flexiblen Tombakschlauch verbunden, der vom Lauf der Vorpumpe herrührende Schwingungsübertragungen auf die Waage abfing.
Bis zur Waage waren alle Vakuumverbindungen Flansche mit Perbunan-Dichtungsringen. Erst im Waagebereich ließ sich aufgrund der Konstruktion der Waage eine Verwendung von Normschliffen aus Glas nicht vermeiden. Dennoch war bei der überwiegend größten Zahl der Messungen der erreichte Enddruck besser als 10^{-6} Torr. Als Anzeigegerät für Vor- und Hochvakuumdruck diente ein PKG 010 Pirani Cold Cathode Gauge der Fa. Balzers mit den dazugehörigen Meßröhren.

4.212 Beschreibung der Waage

Bei der Waage handelt es sich um eine elektromagnetisch kompensierende Mikrowaage der Fa. Sartorius vom Typ 4101 mit einer Empfindlichkeit von 1 µg, die eine kontinuierliche Registrierung der Gewichtszunahme auf der Auffängerfolie gestattete. Die Tragkraft der Waage beträgt 2 g, ihr elektromagnetisches Kompensationsvermögen 11 mg, das sich jedoch bei Einsatz des gröbsten Empfindlichkeitsfaktors (100) auf etwa 15 mg erhöhen läßt.
Das Meßprinzip dieser Waage basiert darauf, daß der aus einem Quarzglasrohr bestehende und an einem Spannband aufgehängte Waagebalken mit einer Kupferdrahtspule versehen ist. Die Stromzuführung für diese Spule erfolgt durch das Spannband. Durch einen Magneten als Träger einer Hochfrequenzspule wird sie senkrecht zu ihrer Ebene von einem Magnetfeld durchsetzt. Bei Belastungen des Waagebalkens wird die mit ihm verbundene Spule aus ihrer Horizontallage gebracht und damit weniger stark von dem Magnetfeld durchsetzt, d.h. die induzierte Spannung ändert sich. Durch Zurückführung in die Drehspule kann die aufgefangene Gewichtszunahme auf der Lastseite kompensiert werden. Der der Drehspule zugeführte Kompensationsgleichstrom ist somit ein exaktes Maß für das auf Waagebalken und Spule gleichermaßen wirksame Drehmoment und damit für die Gewichtszunahme des Fängers.
Durch Anzeige auf einem Meßgerät läßt sich damit jede Gewichtszunahme verfolgen; durch zusätzliche Erhöhung des Spulenstroms außerdem eine aus dem Meßbereich laufende Gewichtszunahme elektromagnetisch kompensieren. Alle Meßwerte wurden vom Anzeigegerät der Waage auf einen Phillips-Kompensationsschreiber von 10 mV gelegt und dort laufend registriert. Zusätzlich zu der Möglichkeit elektromagnetischer Kompensation läßt sich die Waage noch durch Verdrillen des Spannbandes tarieren.
Die Aufhängungen an beiden Enden des Quarzglas-Waagebalkens

erfolgen mittels zweier Saphirkalotten, die auf Diamantspitzen gelagert sind. In dieser Form wurde die Waage benutzt; es wurden lediglich die Aufhängevorrichtungen für das Tariergewicht und die gesamte Aufhängung der Lastseite für die Messungen umgebaut. Dabei wurde statt des zum Waagezubehör gehörenden Quarzglasschälchens der Tarierseite ein dünnes, einseitig abgeschmolzenes Glasrohr benutzt, das wegen seines geringeren Durchmessers ein einfacheres Justieren der Waage ermöglichte. Vorversuche hatten nämlich gezeigt, daß das Quarzglasschälchen in dem zur Pumpe führenden Glasstutzen aufgrund elektrostatischer Aufladungen zum ‚Kleben' neigte. Die Glasstutzen sind über Normschliffe NS 29 an die Waage angeschlossen (s. Abb. 13).

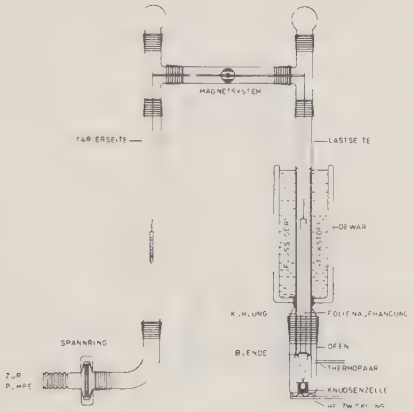

Abb. 13 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER MIKROWAAGE

Der Durchmesser der Waageschälchen war so groß, daß ihr Abstand von der Innenwandung des Glasstutzens nur Millimeter betrug, so daß schon beim Einfetten und Eindrehen der Schliffe eine elektrostatische Aufladung erfolgte, die eine merkliche Kraft auf sie ausüben konnte. Bei dem von uns verwendeten Tarierrohr wurde dieser Effekt völlig vermieden.

Zum groben Austarieren der Waage wurde es mit Tarierschrot gefüllt; eine Feinstellung der Waage auf den gewünschten Ausgangswert (Idealstellung einige Mikrogramm bei noch nicht benutzter Kompensation) konnte mit Hilfe des Spannbandes erreicht werden.

4.213 Die Kühlung der Auffängerfolie

Die Vorversuche hatten gezeigt, daß dem Problem der Kühlung des Auffängers die Hauptbedeutung zukommen mußte. Deshalb wurde lastseitig nur die Aufhängung mit Saphirkalotten übernommen. An Stelle des normalen Glasstutzens wurde ein vom Glasbläser neu gefertigter benutzt, der mit NS 29 an die Waage angeschlossen war, zum eigentlichen Verdampfungsofen jedoch in einen NS 40/45 überging. Unmittelbar über diesem Schliff (s. Abb. 13) war dem Glasstutzen ein selbstverspiegeltes und auf 10^{-6} Torr evakuiertes Dewar mit einer Höhe von 160 mm angeschmolzen. Da eine Kühlung durch Wärmeleitung nicht möglich war, weil die lastseitige Aufhängung frei sein mußte, konnte nur eine Kühlung durch Wärmeabstrahlung versucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein zylindrischer Körper aus dünner Kupferfolie (20µ), mit einer Länge von 120 mm und einem Durchmesser von 5 mm hergestellt. An beiden Enden dieses Kupferschlauches wurden kreisförmige Kupferfolien gleicher Stärke und einem Durchmesser von 20 mm angelötet. Dieser etwa 120 mg schwere zylindrische Hohlkörper wurde zunächst mit Hydrokollag geschwärzt, wobei nur die Außenseiten der abschließenden kreisförmigen Kupferfolien blank blieben. Als eigentliche Kühlung diente ein Kupferrohr von 1 mm Stärke, das mit seinem Außendurchmesser genau dem Innendurchmesser des Glasstutzens angepaßt war. In der Länge des Dewars war es vierfach eingeschlitzt, so daß man durch Auseinanderbiegen federnden Halt im Glasstutzen erreichen konnte. Die Länge dieses Kupferrohres war so gewählt, daß es über den Anschlußschliff NS 40/45 hinaus etwa 20 mm in den angesetzten

Verdampfungsofen ragte. Am unteren Ende war eine mit Säure blank gemachte ringförmige Kupferblende mit einem Durchmesser von 15 mm angelötet. Am gleichen Ende war das sonst massive Kupferrohr auf einer Länge von 38 mm zur Hälfte ausgeschnitten, um bei eingesetztem Kupferrohr ein Anbringen und Justieren der kreisförmigen Goldfolie am unteren Kupferstempel des zylindrischen Aufhängekörpers zu ermöglichen. Das Kupferrohr wurde außen blank gemacht und innen ebenfalls mit Hydrokollag geschwärzt. Das ausgeschnittene Fenster konnte anschließend mit einem genau passenden zylindrischen Kupferschlauch verschlossen werden. Dieser Kupferschlauch ragte über das Kupferrohr hinaus unmittelbar bis vor die Knudsenzelle im Verdampfungsofen und sollte eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Mehrfachreflexion verhindern. Auch er war von außen blank gemacht und innen nur auf der Höhe der Fensterabdeckung geschwärzt. (s. Abb. 14)

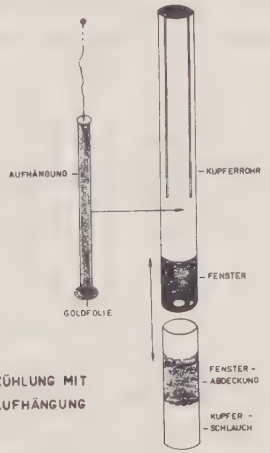

Abb.14 KÜHLUNG MIT AUFHÄNGUNG

Zur Vermeidung von Wärmeleitungseffekten war der zylindrische, ‚schwarze' Aufhängekörper an Konstantandraht einer Stärke von 0,03 mm gelötet und konnte mit einer kleinen Messingöse in die Waageaufhängung gebracht werden. Die an seinem unteren

Ende mit Hydrokollag angeklebten Goldfolien hatten einen Durchmesser von 20 mm und eine Dicke von 20µ. Das Dewar wurde mit flüssigem Stickstoff gefüllt.
Erste Versuche zur Kontrolle der Wirksamkeit dieser Kühlung ergaben eine Temperatur von -90°C an der Folie und einen Kondensationskoeffizienten von etwa 0,90.
Aufgrund dessen wurde der zylindrische schwarze Aufhängekörper auf 145 mm (etwa die Länge des Dewars) verlängert und mit einem Durchmesser von jetzt 10 mm hergestellt. Gleichzeitig wurden alle Schwärzungen mit dem Glimmschutzlack M 901 Gilbatherm vorgenommen. Dadurch wurde die Schwärzung intensiver. Darüber hinaus war auch die Güte des Vakuums nicht beeinträchtigt. Zur Verbesserung des Kontaktes zwischen der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glaswandung und dem Kupferkühlrohr wurde dieses mit Diffelen N (Hochvakuum-Pumpenöl) eingerieben.
Direkte Temperaturmessungen an der Goldfolie mittels des dem Glasofen eingeschmolzenen Thermoelementes ergaben jetzt die folgenden Werte:

Dauer der Kühlung h	Heizspannung am Ofen V	Druck Torr	Thermospannung mV	Temp. der Folie °C
3	0	5×10^{-6}	-7,33	-153
3,5	5	5×10^{-6}	-7,38	-155
4	10	3×10^{-6}	-7,14	-147
5	20	3×10^{-6}	-6,95	-139
6	25	2×10^{-6}	-6,86	-135
6,5	25	2×10^{-6}	-6,66	-129
7	30	2×10^{-6}	-6,45	-123
7,33	30	2×10^{-6}	-5,92	-110
7,5	30	2×10^{-6}	-5,80	-102
8	0	1×10^{-6}	-6,60	-128

Dabei entspricht die angegebene Heizspannung Temperaturen an der Knudsenzelle zwischen Zimmertemperatur und etwa 260°C. Unter der Voraussetzung, daß die Kühlung mit flüssigem Stickstoff etwa 3 Stunden vor Öffnung der Knudsenzelle beginnt,

hat die Auffängerfolie eine Temperatur, die einen Kondensationskoeffizienten von annähernd 1,00 gewährleistet, d.h. alles auf die Folie gedampfte Quecksilber wird von ihr festgehalten und dadurch läßt sich die Kondensationsgeschwindigkeit exakt messen (s. Tabellenanhang).

4.214 Heizung und Temperaturmessung

Der eigentliche Verdampfungsofen war ein unten abgeschlossener Glaszylinder, der mit einem Normschliff NS 45 an den mit dem Dewar versehenen Glasstutzen angesetzt werden konnte. Seitlich waren unterhalb des Schliffes je ein Eisen- und Konstantandraht von 1 mm Stärke eingeschmolzen. An diese wurde das eigentliche Thermopaar aus Eisen und Konstantan von 0,03 mm Dicke angelötet. Die Kontaktstelle der beiden Drähte wurde mit einem Stückchen zusammengepreßten Kupferschlauches hergestellt und ließ sich so mit Hydrokollag direkt auf die Knudsenzelle kleben. Die Thermospannung als Maß für die Temperatur in der Knudsenzelle wurde direkt mit einem Digital-Multimeter gemessen.
Auf den Boden des Verdampfungsgefäßes wurde mit Wasserglas eine Heizspirale aus Megapyr-Draht von 0,5 mm Breite und 0,1 mm Dicke und 26,8 Ω/m befestigt. Die Heizung erfolgte über einen Regeltransformator. Die Knudsenzelle selbst bestand aus einem zylindrischen Messingblock von 15 mm Durchmesser und Höhe, der auf 10 x 10 mm ausgedreht war. Zur Abdeckung dienten Kupferfolien von 20 µ Dicke, die mit Hydrokollag auf den Rand der Zelle geklebt werden konnten und Bohrungen von 0,2 bis 1 mm hatten. Der Innenraum der Zelle selbst und die Unterseite der Abdeckfolie wurden mit Hydrokollag geschwärzt, um ein Amalgamieren zu verhindern. Der Verschluß der Zelle bestand aus einem mit Blei beschwerten planparalleien Glasplättchen, an das ein Stück Eisenblech geklebt war. Dieses wurde von einer Schraube im Rand der Knudsenzelle drehbar fixiert und erlaubte ein Öffnen und Schließen der Zelle bei abgeschlossener und evakuierter Gesamtapparatur mittels eines Permanentmagneten.

4. 3 Theoretischer Teil

4. 31 Allgemeine Grundlagen

Grundsätzlich kann man bei Verdampfungsmessungen zwischen der Verdampfung von einer Substanzoberfläche in einen Gasraum oder - überwiegend - in eine Vakuum hinein und der Verdampfung aus einem geschlossenen Verdampfungsbehälter mit einer kleinen Austrittsöffnung unterscheiden.
Bei der freien Verdampfung sollen die verdampfenden Teilchen an einem Auffänger vollständig kondensieren und nicht mehr auf die Substanzoberfläche zurückkehren. Man mißt so Verdampfungsgeschwindigkeiten und erhält direkte Aufschlüsse auf Oberflächenvorgänge[14-18]. Im zweiten Fall benutzt man sehr häufig eine sogenannte Knudsenzelle. Diese ist ein allseitig geschlossener Zylinder, der in einem dünnwandigen Deckel ein feines Austrittsloch besitzt. Dieses muß gegenüber der Oberfläche der zu verdampfenden Substanz hinreichend klein sein, damit sich in der Zelle der der jeweiligen Verdampfungstemperatur T entsprechende Sättigungsdruck p_s einstellen kann. Insbesondere muß sein Durchmesser kleiner sein als die mittlere freie Weglänge der Teilchen. Der Einfluß der Dicke des ‚Verdampfungstunnels' auf die Formeln läßt sich durch den Clausingfaktor berücksichtigen oder experimentell durch die Wahl geringer Dicke des Zellendeckels weitgehend ausschalten. Der aus der Knudsenzelle austretende Dampfstrom kondensiert auf einem am Waagebalken befestigten Auffänger. Bei vollständiger Kondensation der Teilchen kann man so Kondensationsgeschwindigkeiten messen, die Rückschlüsse auf das Substanz - Dampf-Gleichgewicht gestatten[19].
Grundsätzlich sind für beide Meßverfahren die Formeln analog, jedoch ergeben sich Besonderheiten in der praktischen Anwendung.
Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde mit einer Knudsenzelle gearbeitet.Bei Erreichung der gewünschten Temperatur konnte sie von außen geöffnet werden und gab so den Teilchenstrom frei. Etwa 35 mm(abhängig von der Anbringung des Kühl-

rohres) über der Zelle befand sich eine tiefgekühlte ringförmige Kupferblende, die aus dem Teilchenstrahl einen Kegel mit dem Öffnungswinkel 2δ ausblendet. Alle Teilchen außerhalb dieses Kegels werden an der tiefgezogenen Fensterabdeckung des Kühlrohres ausgefroren. Unmittelbar über der Blende hängt der ebenfalls kreisförmige Auffänger aus Goldfolie (20 mm Ø). Der unmittelbar nach dem Öffnen der Zelle auf den Lastarm ausgeübte Impuls lenkt ihn zur Gegenseite aus und gestattet die Messung des Kondensationsdruckes. Anschließend bewirken die kondensierenden Teilchen eine Gewichtszunahme, durch die sich die Kondensationsgeschwindigkeit messen läßt.
Während der Messungen lassen sich durch beliebig häufiges Öffnen und Schließen der Zelle die Impulse (beim Schließen gleich großer Gegenimpuls) kontrollieren. Änderungen der Impulse bei gleicher Temperatur würden eine Änderung des Dampfdruckes in der Zelle oder der Größe der Austrittsöffnung bedeuten.

4.32 Theoretische Grundlagen

Die ersten Beziehungen zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Sättigungsdampfdruck leitete HERTZ[12] her. Er setzte dabei voraus, daß im Gleichgewichtsfall die Anzahl der in der Zeiteinheit verdampfenden Teilchen gleich der der kondensierenden ist.
Die sogenannte Flächen-Stoßhäufigkeit, d.h. die Anzahl N der auf eine Wand stoßenden Moleküle je Zeit- und Flächeneinheit, wird gegeben durch

$$N = \frac{1}{4} \cdot N' \cdot \overline{w} \qquad (1)$$

wobei $\overline{w}$ die mittlere Teilchengeschwindigkeit bedeutet. Das ist gleichbedeutend mit der Anzahl der kondensierenden Teilchen, wenn alle kondensieren. Da im Gleichgewicht eine Maxwellverteilung vorliegt, ist

$$\overline{w} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

Benutzt man die kinetische Gastheorie, so gilt

$$p = \frac{N}{v} \cdot \frac{RT}{N_L}$$

Das $\frac{N}{v}$ entspricht dem N' von Gleichung (1). Mit

$$N' = \frac{p.N_L}{RT}$$

und dem Wert $\overline{w}$ erhält man

$$N = \frac{1}{4} \cdot \frac{p.N_L}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi.M}} \qquad (2)$$

Die Masse der in der Zeiteinheit durch die Austrittsfläche f der Knudsenzelle durchtretenden Teilchen des Molekulargewichtes M ist dann beim Sättigungsdampfdruck p_s

$$N.f.m = G = \frac{p_s}{RT} \cdot \frac{\sqrt{RT}}{\sqrt{2\pi M}} \cdot f.N_L.m \qquad (3)$$

$$G = p_s \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad (4)$$

Für den Fall einer unvollständigen Kondensation führte KNUDSEN[10] den sogenannten Kondensationskoeffizienten α (bei freier Verdampfung analog den Verdampfungskoeffizienten β) ein, so daß in diesem Fall die Gleichung lautet

$$G = \alpha.f.p_s \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad (5)$$

Der Dampfdruck wird durch eine Kraftmessung bestimmt, wobei im Falle idealer Kondensation

$$K = \frac{p}{2} .f \qquad \text{gilt.} \qquad (6)$$

Bei unvollständiger Kondensation ergibt sich

$$K = \frac{p}{2} (2 - \alpha) \cdot f \qquad (7)$$

Bei den vorliegenden Versuchen war zwischen Zelle und Auffängerfolie eine Ringblende angebracht (s. Abb. 15).

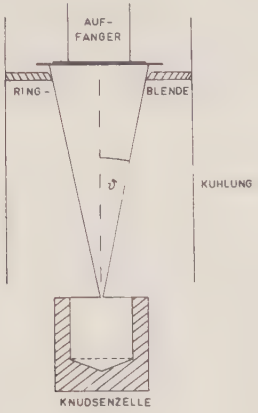

Abb.15

Die entscheidenden Gleichungen (5) und (7) ändern sich dadurch in

$$G = \alpha . \sin^2\delta . f . p_s . \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad (8)$$

und

$$K = \frac{f.p}{2} (2 - \alpha) (1 - \cos^3\delta) \qquad (9)$$

Bildet man den Quotienten von K und G, so ergibt sich

$$Q = \frac{K}{G} = \frac{1}{2} . \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} . \frac{1-\cos^3\delta}{\sin^2\delta} . \frac{(2-\alpha)}{\alpha} \qquad (10)$$

Diese Beziehung ist durch die Division von f und p unabhängig, was insbesondere wegen der Fehleranfälligkeit bei den kleinen Werten von f von Bedeutung ist.

Da bei dem gewählten Meßverfahren G ung K unabhängig voneinander meßbar waren, war über die Gleichung (10) die Möglichkeit gegeben, den Kondensationskoeffizienten zu kontrollieren. Da die ersten Verdampfungsversuche mit reinem Quecksilber vorgenommen wurden, waren alle Formelgrößen entweder Konstanten - einschließlich M - oder experimentell bekannt. Es folgt aus

$$\frac{K}{G} = C \cdot \sqrt{T}\ \frac{2-\alpha}{\alpha} \quad \text{mit} \quad C = \sqrt{\frac{\pi R}{2M}} \cdot \frac{1-\cos^3\delta}{\sin^2\delta}$$

für den Kondensationskoeffizienten

$$\alpha = \frac{2}{\frac{K}{G.C.\sqrt{T}} + 1} \qquad (11)$$

Mit dieser Gleichung (11) ist eine Überprüfung des Kondensationskoeffizienten α möglich.

4.33 Die Gleichungen zur Berechnung von Kondensationsgeschwindigkeiten und -drucken

Für die praktische Auswertung werden die Gleichungen (8) und (9) benutzt.
Aus (8) folgt für die kondensierte Menge in g/cm^2 sec, die sich auf 1 cm^2 an der Stelle der Öffnung der Knudsenzelle niederschlägt, im Fall vollständiger Kondensation

$$G' = \frac{G}{f.\sin^2\delta} = p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad \left[\frac{g}{cm^2\ sec}\right]$$

Stellt man Gleichung (9) nach p um, so erhält man für den Kondensationsdruck

$$p = \frac{2K}{f.(1-\cos^3\delta)} \qquad \left[\frac{dyn}{cm^2}\right]$$

oder

$$p = \frac{2.K.7,5.10^{-4}}{f.(1-\cos^3\delta)} \qquad [\text{Torr}]$$

4.4 Praktische Auswertung der Versuche

4.41 Qualitative Aussagen

Bei der Durchführung der Messungen wurden zwei Methoden angewandt. Zunächst wurde eine Temperatur vorgegeben und bei geöffneter Knudsenzelle beobachtet, wann sich ein stationäres Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte. Das ließ sich zunächst am Digital-Multimeter als Temperaturanzeigegerät feststellen, wurde darüber hinaus aber auch dadurch sichtbar, daß die auf dem Schreiber aufgezeichneten Kurven für die Gewichtszunahme der Auffängerfolie eine gleichbleibende Steilheit aufwiesen. Das bedeutete gleichbleibende Kondensationsgeschwindigkeit bei fester Temperatur. Gleichzeitig wurden durch mehrmaliges Öffnen und Schließen der Knudsenzelle gleiche Impulse auf den Auffänger gemessen.
Diese Meßmethode wurde von Zimmertemperatur in Stufen von $\Delta t = 25^{\circ}C$ bis zu $200^{\circ}C$ für reines Quecksilber, Cu_7Hg_6-Kristalle und ausgehärtete Kupfer-Amalgam-Pasten durchgeführt.
Bei der zweiten Meßart wurde nach etwa dreistündiger Vorkühlung die Temperatur stetig von Zimmertemperatur ebenfalls bis über $200^{\circ}C$ erhöht und - da kein Mehrkanalschreiber zur Verfügung stand - die Anzeige des Digital-Multimeters ständig direkt in die Schreiberdiagramme übertragen. Auch hier wurden ständig die Impulsänderungen mit steigender Temperatur mitgemessen.
Nachdem die Waage durch Messungen an reinem Quecksilber auf Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit erfolgreich getestet war und sich insbesondere eine vollständige Kondensation des verdampften Quecksilbers ergeben hatte, zeigte sich bei den Messungen mit Cu_7Hg_6-Kristallen nach der ersten Meßmethode bei $50^{\circ}C$ ein bemerkenswertes qualitatives Ergebnis. Nach Einstellung der staionären Temperatur wurde von der Goldfolie

nach Öffnung der Zelle bereits Quecksilber aufgefangen. Dabei zeigten die Kurven z.T. über einen Kompensationsbereich von einigen mg gleichbleibenden Anstieg, um dann plötzlich nur noch eine Gewichtszunahme von einigen Mikrogramm über einen vergleichsweise langen Zeitraum aufzuweisen (Abb.16).

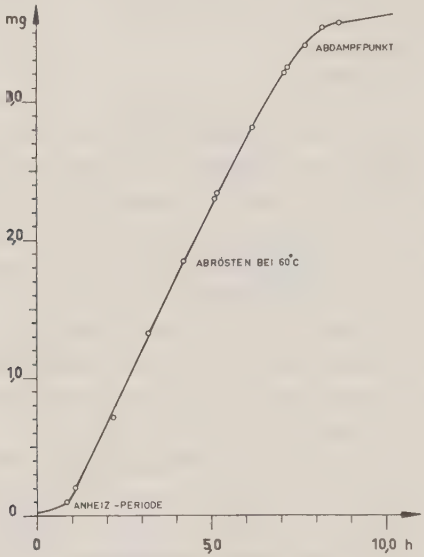

Abb.16 VERDAMPFEN FREIEN QUECKSILBERS AUS Cu_7Hg_6 - KRISTALLEN

Diese Erscheinung wiederholte sich bei den ausgehärteten Amalgam-Pasten in vielfach verstärktem Maße. Das ließ nur die eine Schlußfolgerung zu, daß nicht nur die Pasten, sondern auch die Kristalle noch freies Quecksilber enthalten mußten. Ob dieses freie Quecksilber die Kristalle rein oberflächenhaft benetzte, oder ob es sich um feinste Einschlüsse handelte, ließ sich nicht feststellen.
Auf jeden Fall mußten zur Erzielung auf reines Cu_7Hg_6 bezogener Ergebnisse die festen Proben bei 50°C vor Beginn der eigentlichen Messungen erst ‚abgeröstet' werden. Die Tatsache,

daß auch die Cu_7Hg_6-Kristalle noch freies Quecksilber enthielten, veranlaßte dazu, mit zwei unter Kontrolle mit der Mikrowaage getrockneten Proben erneute Analysen durchzuführen.

1. Einwaage an Kristallen 2,00355 g
   Kupfer per Analyse (RFA) 0,541 g = 27,00%

2. Einwaage an Kristallen 1,95250 g
   Kupfer per Analyse (RFA) 0,527 g = 26,99%

Damit bestätigten sich die bisherigen Analysenergebnisse eindrucksvoll.

Bei der Meßmethode mit stetig steigender Temperatur wurde natürlich in der Nähe des Instabilitätspunktes der Kristalle besonders sorgfältig gemessen. Tatsächlich ändern die Kondensationskurven hier merklich ihren Anstieg, jedoch konnte der von TAMMANN und STASSFURTH mit 96°C angegebene Instabilitätspunkt nicht ganz exakt bestätigt werden, sondern die gefundenen Werte schwanken zwischen 96°C und 102°C. Dabei ist zu bedenken, daß die Temperaturmessung hier mit dem Thermopaar in allen Fällen gegen Zimmertemperatur erfolgte. Diese wurde zwar ständig mit einem Thermometer auf 0,1°C Genauigkeit überprüft, jedoch schließt das Temperaturabweichungen an der Vergleichslötstelle nicht aus.

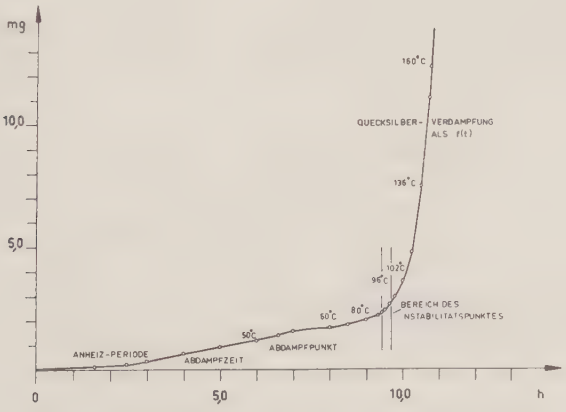

Abb.17 VERDAMPFUNGSKURVE DER KRISTALLE MIT INSTABILITÄTSPUNKT

Dennoch beginnen die Anstiegsänderungen (s. Abb.17) der Kondensationskurven in den meisten Fällen bei 96°C, so daß als Nebenergebnis der Versuche der Instabilitätspunkt der festen Kupferamalgame bei dieser Temperatur als bestätigt anzusehen ist.

4.42 Quantitative Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von reinem Quecksilber gegenüber denen der festen Kupfer-Quecksilber-Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Interesse unserer quantitativen Auswertungen richtete sich in erster Linie auf die Kontrolle der Kondensationskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie werden vielfach als α = 1 vorausgesetzt, ohne daß eine zusätzliche Überprüfung erfogt. Dabei ist eine vollständige Kondensation für die unterschiedlichsten Substanzen durchaus keine Selbstverständlichkeit und der Einfluß des Kondensationskoeffizienten α in den Gleichungen zur Bestimmung von Kondensationsgeschwindigkeit und -druck kann bei unvollständiger Kondensation von ausschlaggebender Bedeutung auf die Ergebnisse werden.
In diesem Falle ließen die vorangegangenen Untersuchungen erwarten, daß sowohl bei einer Beschickung der Knudsenzelle mit reinem Quecksilber als auch mit kristallinem Cu_7Hg_6 oder ‚abgerösteten' Amalgam-Pasten reines Quecksilber verdampft. Deshalb wurde in der Gleichung (11)

$$\alpha = \frac{\frac{2}{K}}{G\sqrt{\frac{\pi R'}{2M}} \cdot \frac{(1-\cos^3\delta)}{\sin^2\delta} \cdot \sqrt{T}} + 1 \qquad (11)$$

für M der Wert 200,59 g/Mol eingesetzt und α = f(T) für alle Messungen berechnet. Für den Fall, daß bei Verdampfungsmessungen an den festen Kupferamalgamen andere Molekeln als reine Quecksilberatome verdampfen, wäre eine entscheidende

Änderung der berechneten α-Werte zu erwarten gewesen. Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit von der Temperatur im Bereich 320°K bis 420°K von reinem Quecksilber.

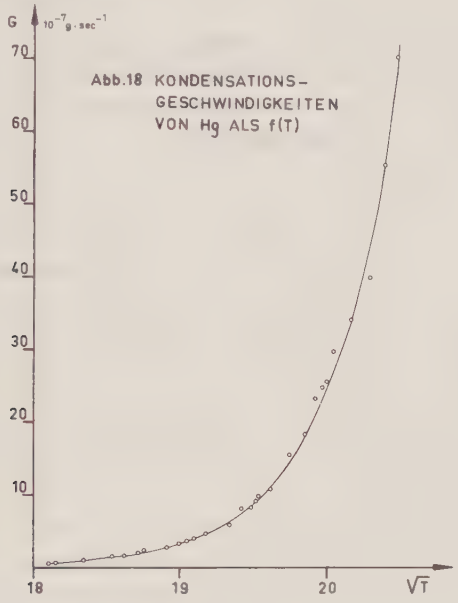

Abb.18 KONDENSATIONS-GESCHWINDIGKEITEN VON Hg ALS f(T)

Im Tabellenanhang sind in der ersten Tabelle die für diese Messung berechneten Kondensationskoeffizienten α angegeben. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in die Berechnung sowohl der gemessene Impuls als auch die Kondensationsgeschwindigkeit eingehen, die beide mit Meß- und Ablesefehlern behaftet sein müssen, ist die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert α = 1 bei vollständiger Kondensation als überzeugend zu bezeichnen. Insbesondere die Ablesung der Impulse mit einer Höhe von weniger als 10 µg im unteren Temperaturbereich (∿ 50 - 90°C) ist ziemlich schwierig und könnte durchaus zu Abweichungen von ± 5% führen. In diesem Bereich ist

aber dafür die Kondensationsgeschwindigkeit sehr gering und die durch den Papiervorschub am Mittelwertschreiber gelieferte Zeitachse dadurch sehr genau bestimmbar. Bei höherer Kondensationsgeschwindigkeit wird diese Bestimmung schwieriger, dafür wachsen mit steigender Temperatur die durch den dichteren Teilchenstrom ausgeübten Impulse und sind dann genauer zu messen. Unter Berücksichtigung dieser Fehlermöglichkeiten darf man annehmen, daß bei den Messungen tatsächlich $\alpha = 1$ erreicht worden ist. Allerdings fallen die Ergebnisse nicht bei allen Meßreihen ganz so gut aus, wie die folgenden Tabellen im Anhang zeigen. Dabei muß man bei den Tabellen über die Kristalle aber berücksichtigen, daß erst ab $372{,}4^{\circ}K$ eine freie Quecksilberverdampfung erfolgt. Andererseits ist besonders an Tabelle 6 zu erkennen, daß oberhalb von $420^{\circ}K$ die Werte von α stetig kleiner werden. Dies steht offensichtlich im Zusammenhang mit der Tatsache, daß bei diesen Temperaturen die mittlere freie Weglänge der Quecksilberatome nicht mehr groß gegenüber der Öffnung der Knudsenzelle ist. Dadurch stimmen die bei der Herleitung der Berechnungsgleichungen gemachten Voraussetzungen nicht mehr.
Insgesamt gesehen aber sind im Bereich vom Instabilitätspunkt bis zu etwa $420^{\circ}K$ die Kondensationskoeffizienten auch der Cu_7Hg_6-Kristalle als 1 anzusehen. Damit beweist sich, daß auch aus ihnen ein reiner Quecksilberdampfstrahl verdampft wird und nicht etwa Cu_7Hg_6-Molekeln.
Für die Berechtigung, $\alpha = 1$ zu setzen, spricht auch die experimentelle Beobachtung, daß jenseits der Auffängerfolie im Innern des Kupferkühlrohres nie auch nur Spuren von Quecksilber gefunden wurden. Die Messungen zeigen, daß Quecksilber nur außerordentlich schwer zu vollständiger Kondensation zu zwingen ist; Verdampfungsversuche mit anderen Substanzen in der gleichen Apparatur sollten deshalb möglich sein.

5. Zusammenfassung und Wertung

Die Untersuchungen am intermetallischen System Cu-Hg zeigen, daß ein reines System nur in flüssiger und fester Phase existiert. In flüssiger Phase besteht es aus einer Lösung von 0,003 Gewichtsprozenten Kupfer in Quecksilber bei Zimmertemperatur, die bei höheren Temperaturen ansteigen. Das in Quecksilber gelöste Kupfer kann bei geeigneten Bedingungen in der Quecksilbervorlage lösliches Cu_7Hg_6 bilden. Bei Überschreitung der außerordentlich geringen Sättigungskonzentration dieses Cu_7Hg_6 in Quecksilber bilden sich Kristallkeime und es entsteht als einzig existente feste Phase kristallines Cu_7Hg_6 mit einem Kupfergehalt von 26,99 Gewichtsprozent und einer γ-Messingstruktur. Seine Elementarzelle enthält viermal die Formeleinheit Cu_7Hg_6 und damit die für diesen Legierungstyp verlangten 52 Atome pro Zelle. Das nach der empirisch aufgestellten Regel von HUME-ROTHERY verlangte Verhältnis von Valenzelektronenzahl zur Atomzahl mit 21:13 wird nicht erreicht. Dieses Verhältnis beträgt für Cu_7Hg_6 nur 19:13, und damit bildet diese Legierung die bisher einzige bekannte Abweichung von der HUME-ROTHERY-Regel. Ein magnetisches Moment konnte nicht ermittelt werden.

Zwischen 0,003% Kupfer als gesättigte Lösung in Quecksilber bei Zimmertemperatur und 26,99% Kupfer in der kristallinen Legierung Cu_7Hg_6 lassen sich kontinuierlich alle Durchmischungen von Kupfer und Quecksilber durch Verreiben mit einigen Tropfen HNO_3 und etwas $Hg(NO_3)_2$-Lösung herstellen. Dabei handelt es sich zunächst um ‚Dispersionen' von reinem Kupfer in Quecksilber. Allmählich löst sich das Kupfer dann in Quecksilber und leitet mit der Bildung von ebenfalls gelöstem Cu_7Hg_6 den Kristallisationsprozeß ein. Bei leicht erreichbarer Übersättigung bilden sich Cu_7Hg_6-Kristallkeime und die ursprüngliche ‚Dispersion' von reinem Kupfer in Quecksilber wird damit zu einer Einbettung von Cu_7Hg_6-Mikrokristallen in Quecksilber. Dabei werden die Gewichtsverhältnisse zwischen Kupfer und Quecksilber natürlich nicht geändert. Bei Analysen solcher ‚Pseudo-Dispersionen' ist also ohne ein Trennungsver-

fahren von gebildeten Cu_7Hg_6-Kristallen von der Quecksilber-Mutterlauge nicht zu unterscheiden, in welcher Form das Kupfer im Quecksilber vorliegt.
Bei Kupfergehalten unter 10% bildet sich auf diese Weise ein Amalgam-Gries in der Quecksilbervorlage. Er besteht aus Cu_7Hg_6-Mikrokristallen, die in Quecksilber eingebettet sind, und ist erkennbar an seiner Sprödigkeit. Erhöht man den Kupfergehalt über 10%, dann können diese Mikrokristalle zu einem polykristallinen Citterwerk zusammenwachsen, das aus einer Art Kristallschwamm mit vielen Einschlüssen von freiem Quecksilber besteht. Dieses Gitterwerk läßt sich durch Druck zerstören und ergibt dann wieder in Quecksilber eingebettete Mikrokristalle von Cu_7Hg_6. Ebenso läßt sich das freie Quecksilber ausdampfen oder auch weitgehend abzentrifugieren.
Dann liefert eine röntgenographische Untersuchung ein dem Cu_7Hg_6-Pulverdiagramm entsprechendes Röntgen-Interferenz-Bild. Diese ist fast immer dadurch charakterisiert, daß seinem Untergrund das Flüssigkeitsdiagramm reinen Quecksilbers unterlagert ist. Diesselbe Beobachtung macht man, wenn man kristallines Cu_7Hg_6 für Pulveraufnahmen mörsert. Bedingt durch den relativ niedrigen Instabilitätspunkt des festen Cu_7Hg_6 wird durch lokale Überhitzung beim Mörsern vermutlich bereits teilweise reines Quecksilber freigesetzt, das diese Erscheinung verursacht.
Bei einem Kupfergehalt von etwa 22% härten die ‚Dispersionen' von Kupfer in Quecksilber außerordentlich rasch aus und wurden (werden) deshalb als Plomben-Material von Zahnärzten verwandt. Diese Materialien müssen aber eingeschlossenes freies Quecksilber enthalten, sofern nicht eine vollständige Absättigung bei einem Kupfergehalt von 26,99% erreicht ist. Die durchgeführten Analysen ergaben, daß dies nicht zutrifft, so daß (entsprechend vielen Warnungen in der zahnärztlichen Fachliteratur, - bisher allerdings nur auf Vermutungen basierend) vor der Verwendung dieses Materials inständig gewarnt werden muß.
Reine, abgesättigte Cu_7Hg_6-Verbindungen sind eigentlich nur als Einkristalle zu erhalten. Dabei ist dies sowohl als Folge eines Phasen-Grenzschicht-Effektes nach dem Verfahren von

SZABO DE BUCS uns I.N. STRANSKI möglich, als auch durch Züchtungen in freier Quecksilber-Mutterlauge mittels eines Temperaturgradienten im Kristallisationsgefäß. Diese ‚reinen' Kristalle enthalten auch nach dem Zentrifugieren oder ‚Abrösten' zur Abtrennung des anhaftenden Quecksilbers vielfach immer noch Spuren von freiem Quecksilber, die deshalb als feinste Einschlüsse im Realkristall vermutet werden müssen. Mit solchen Einkristallen, wie auch mit ausgehärteten Amalgam-Pasten und reinem Quecksilber wurden Verdampfungsversuche aus einer Knudsenzelle durchgeführt. Dabei wurden auf einer tiefgekühlten Auffängerfolie die Kondensationsgeschwindigkeiten und -drucke mittels einer elektromagnetisch kompensierenden Mikrowaage gemessen. Dadurch lassen sich die Kondensationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Es zeigte sich, daß im Bereich der Gültigkeit der kinetischen Gasgesetze die Kondensationskoeffizienten für alle Proben als 1,00 anzusehen sind. Das bedeutet aber, da mit dem Atomgewicht von Quecksilber gerechnet wurde, daß auch aus den Cu_7Hg_6-Kristallen und dem Plombenmaterial oberhalb des Instabilitätspunktes von 96°C ein reiner Quecksilberdampfstrom austritt, d.h. die festen Kupferamalgame zerfallen in festes Kupfer und verdampfendes Quecksilber. Ein gasförmiges intermetallisches System Cu-Hg existiert also nicht. Die Kurven der Kondensationsgeschwindigkeiten fester Kupferamalgame weisen zwei Charakteristika auf: Nach einer Anheizperiode wird zunächst freies, ungebundenes Quecksilber abdestilliert. Bei Temperaturen von 50°C - 60°C an der Knudsenzelle wird nach Verdampfen des freien Quecksilbers ein starkes Absinken von Kondensationsgeschwindigkeit und -druck beobachtet. Das freie Quecksilber ist nahezu verdampft. Bei Erhöhung der Temperatur steigen Kondensationsgeschwindigkeit und -druck geringfügig an, ohne die Werte zu erreichen, die bei freiem Quecksilber gefunden wurden. Erst oberhalb von 96°C, dem Instabilitätspunkt der Cu_7Hg_6-Kristalle, erreichen sie wieder die Werte, die bei der Verdampfung von reinem Quecksilber gefunden werden.

6. Literaturverzeichnis

1 . N.A. PUSCHIN; Z. anorg. Chemie 36 (1903) 241

2 . G. TAMMANN und T. STASSFURTH;
Z. anorg. Chemie 143 (1925) 352

3 . G. TAMMANN und Q.A. MANSURI;
Z. anorg. Chemie 132 (1924) 70

4 . F. SCHOSSBERGER; Z. physik. Chemie (B) 29 (1935) 65

5 . N. KATOH; Z. physik. Chemie (B) 6 (1929) 27
Bull. chem. Soc. Japan, 5 (1930) 13

6 . E.W. MÜLLER, I.N. STRANSKI und E. SZABO DE BUCS;
Z. d. Metallk. 41 (1950) 226
E. SZABO DE BUCS; Dissertation TU Berlin 1958

7 . W. KRÖNERT; Diplomarbeit 1953

8 . W. HUME-ROTHERY; J. Inst. Met. 35 (1926) 295

9 . P. CLAUSING; Ann. Physik 12 (1932) 961

10. M. KNUDSEN; Ann. Physik 28 (1909) 999

11. G. STABINGIS; unveröffentlichte Mitteilungen

12. H. HERTZ; Wied. Ann. 17 (1882) 193

13. J. HAUSSMANN; Dissertation TU Berlin 1965

14. O. KNACKE, I.N. STRANSKI und G. WOLFF;
Z. physik. Chemie 198 (1951) 157

15. O. KNACKE, I.N. STRANSKI und G. WOLFF;
Zur Struktur und Materie der Festkörper, Springer 1952, 34

16. O. KNACKE, I.N. STRANSKI und G. WOLFF;
Z. f. Elektrochemie 56 (1952) 476

17. O. KNACKE, R. SCHMOLKE und I.N. STRANSKI;
Z. f. Krist. 109, 3 , 1957

18. K.A. BECKER, H.J. FORTH und I.N. STRANSKI;
Z. f. Elektrochemie 64 (1960) 370

19. E. JUNGERMANN; Dissertation TU Berlin 1966

7. Tabellenanhang

Tabelle 4: Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α an reinem Quecksilber (p.A.)

Feste Daten: Bohrung 0,3 mm; Abstand 35 mm
RT 24,1°C; Druck 2 x 10^{-6} Torr

Meß-faktor	Temperatur °K	Impuls 10^{-6}g	Verd.-Geschw. 10^{-7}g.sec^{-1}	Kondensations-koeffizient α
	328	1,3	0,6111	1,0197
	330	1,5	0,6444	0,9762
MF 1	337	2,3	1,0222	0,9984
	344	3,2	1,4444	1,0112
	347	3,5	1,6000	1,0198
	350	4,2	1,7020	0,9617
	351	4,8	2,1250	1,0066
	352	5,2	2,2777	1,0020
	358	6,2	2,7777	1,0175
	361	8,3	3,2916	0,9586
	363	9,2	3,6250	0,9568
	365	9,2	3,9166	0,9969
	368	10,7	4,6111	1,0050
	374	13,7	5,8888	1,0078
	377	15,9	7,8333	1,0778
	377	19,5	8,4166	1,0125
	380	21,8	8,3333	0,9531
	381	23,8	9,2222	0,9605
MF 2	382	22,0	9,7777	1,0297
	385	28,0	10,6666	0,9546

Fortsetzung der Tabelle 4 S. 60

Fortsetzung Tabelle 4

Meß-faktor	Temperatur ^{o}K	Impuls $10^{-6}g$	Verd.-Geschw. $10^{-7}g.sec^{-1}$	Kondensations-koeffizient α
	390	40,0	15,5000	0,9664
	394	46,0	18,3666	0,9839
	397	52,0	23,1666	1,0405
	399	62,0	24,6666	0,9853
	400	70,0	25,5000	0,9419
MF 10	402	84,0	29,7222	0,9286
	407	80,0	34,1666	1,0256
	412	97,0	40,0000	1,0112
	416	170,0	55,5555	0,8977
	420	185,0	70,4166	0,9759
	423	205,0	81,8333	1,0016

Tabelle 5: Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von reinem Quecksilber (p.A.)

Feste Daten: Bohrung 0,3 mm; Abstand 35 mm
RT 24,5°C; Druck 5 x 10^{-6} Torr

Meß-faktor	Temperatur °K	Impuls 10^{-6} g	Verd.-Geschw. 10^{-7} g.sec^{-1}	Kondensations-koeffizient α
	346	1,8	0,822	1,0185
	350	2,4	1,022	0,9865
	354	3,1	1,288	0,9852
	354	3,2	1,305	0,9677
	356	2,8	1,236	1,0087
	360	4,0	1,700	0,9926
	364	4,8	2,000	0,9854
	364	5,2	2,194	0,9917
MF 1	365	6,0	2,555	0,9970
	366	7,3	3,086	0,9943
	370	7,8	3,233	0,9869
	374	9,3	3,750	0,9758
	376	12,0	4,333	0,9409
	378	12,0	4,833	0,9778
	380	14,5	5,750	0,9714
	382	15,2	6,000	0,9704
	382	17,2	6,802	0,9716
	384	20,8	7,083	0,8982
	389	22,0	8,690	0,9753
	392	32,0	10,333	0,8771
	396	44,0	15,466	0,9216
	396	40,0	16,500	0,9989
MF 10	400	53,0	19,233	0,9400
	406	61,0	22,916	0,9606
	413	91,0	29,708	0,8954
	420	180,0	50,666	0,8268
	426	300,0	80,000	0,8041

Tabelle 6: Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von Cu_7Hg_6-Kristallen

Feste Daten: Bohrung 0,4 mm; Abstand 38 mm
RT 25,6°C; Druck 3 x 10^{-6} Torr

Meß-faktor	Temperatur °K	Impuls 10^{-6} g	Verd.-Geschw. 10^{-7} g.sec^{-1}	Kondensations-koeffizient α
	369	3,0	1,138	0,9422
	372	5,2	1,222	0,9476
	391	6,0	2,833	0,9929
	393	10,0	4,166	1,0047
MF 1	397	14,0	4,722	0,9017
	399	19,0	7,666	0,9925
	400	19,0	9,000	1,0733
	400	23,0	9,111	0,9840
	401	26,0	10,555	0,9969
	402	33,5	13,333	0,9873
	404	35,0	14,722	1,0165
	404	42,5	16,388	0,9730
	405	45,0	17,222	0,9698
	408	52,5	21,388	1,0029
MF 5	411	64,0	26,111	1,0055
	416	85,0	29,444	0,9540
	417	90,0	34,444	0,9771
	419	115,0	40,000	0,9307
	422	124,0	43,333	0,9347
	424	178,0	55,555	0,8799
	427	246,0	81,111	0,9088
	427	260,0	81,111	0,8814
MF 20	430	280,0	82,222	0,8534
	433	310,0	95,555	0,8789
	441	440,0	105,555	0,7622
	443	460,0	125,777	0,8259
	449	580,0	141,666	0,7750
MF 100	455	840,0	161,111	0,6667
	458	1180,0	200,000	0,6143

Tabelle 7: Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von Cu_7Hg_6-Kristallen

Feste Daten: Bohrung 0,3 mm; Abstand 38 mm
RT 25,6°C; Druck 2 x 10^{-6} Torr

Meß-faktor	Temperatur °K	Impuls 10^{-6} g	Verd.-Geschw. 10^{-7} g.sec^{-1}	Kondensations-koeffizient α
	387	5,8	2,389	0,9950
	390	9,0	3,875	1,0191
	392	11,2	5,889	1,1197
	394	14,4	6,250	1,0262
	395	14,7	6,250	1,0160
MF 1	398	16,2	6,833	1,0139
	400	19,2	8,083	1,0141
	402	22,0	8,778	0,9885
	406	24,0	9,667	0,9958
	409	26,0	10,111	0,9801
	414	26,0	11,166	1,0327
MF 2	420	42,0	16,222	0,9833
MF 10	431	75,0	31,666	1,0342

Tabelle 8: Bestimmung der Kondensationskoeffizienten α von Kupferamalgam-‚Paste'

Feste Daten: Bohrung 0,3 mm; Abstand 38 mm
RT 22,2°C; Druck 1,5 x 10^{-6} Torr

Meß-faktor	Temperatur °K	Impuls 10^{-6} g	Verd.-Geschw. 10^{-7} g.sec^{-1}	Kondensations-koeffizient α
	376	10,4	4,69	1,0331
MF 1	379	10,4	4,56	1,0204
	382	12,2	5,17	1,0059
	386	14,5	6,33	1,0231
	389	24,0	9,86	0,9947
	394	27,0	12,50	1,0376
	395	29,0	13,19	1,0494
MF 5	399	31,5	13,89	1,0364
	404	41,0	17,22	1,0152
	406	62,0	22,78	0,9469
	409	77,0	27,78	0,9424
	412	93,0	33,33	0,9409
	413	106,0	37,78	0,9387
MF 10	413	100,0	37,22	0,9606
	421	123,0	45,56	0,9627
	425	123,0	45,56	0,9651

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem so früh verstorbenen Doktorvater Prof. Dr. Karl Plieth. Unter seiner Anleitung habe ich schon meine Diplomarbeit angefertigt. Auch dem Fortgang der vorliegenden Arbeit galt sein immer reges Interesse. Viele Anregungen nach der Thema-Umstellung der Arbeit und eine ständige Förderung in allen Bereichen bis zu seinem Tode am 6. Oktober 1973 habe ich ihm zu danken.

Den Herren Prof. Dr. G. Ruban und Prof. Dr. K.A. Becker sage ich Dank für ihre Bereitschaft, die Stelle der Gutachter dieser Arbeit kurzfristig zu übernehmen, sowie für Hinweise und Diskussionen.

Eine Vielzahl von Anregungen verdanke ich Herrn Dipl.-Chemiker G. Stabingis aufgrund seiner eigenen Erfahrungen bei Untersuchungen am System Kupfer-Quecksilber. Viele Ratschläge und hilfreiche Unterstützung habe ich speziell bei der Durchführung der Verdampfungsmessungen von Herrn Dipl.-Physiker E. Fiukowski erhalten.

Herzlicher Dank gilt auch Frl. S. Schiedlausky für ihre Hilfe bei der Durchführung vieler Versuche, für ihren ständigen Einsatzwillen sowie für das Schreiben der vorliegenden Arbeit.

Lebenslauf

Am 25. 4. 1938 wurde ich, Klaus Uwe Zschörper, als Sohn des staatlich geprüften Landwirts Walter Zschörper und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Thiele, in Neustettin geboren.
Im Herbst 1944 wurde ich in Graudenz a. d. Weichsel eingeschult und besuchte nach Kriegsende die Grundschule in Salzwedel. Nach achtjähriger Grundschulzeit absolvierte ich von 1952 an den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Jahn-Oberschule Salzwedel, wo ich im Mai 1956 meine Reifeprüfung ablegte.
In einem Sonderkurs für Ost-Abiturienten erwarb ich mir im Juli 1957 an der Freiherr-vom Stein-Schule in Berlin-Spandau die Anerkennung dieser Reifeprüfung und war vom Wintersemester 1957/58 für die Fachrichtung Physik an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin immatrikuliert. 1962 habe ich meine Diplom-Vorprüfung abgelegt und war von 1964 bis 1967 im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der Anleitung von Prof. Dr. K. Plieth mit der Fertigstellung meiner Diplomarbeit beschäftigt. Am 29. Juni 1967 habe ich meine Diplomprüfung abgelegt und wurde bis zum Juli 1969 als Teilzeit-Assistent am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin beschäftigt, um dann als Wissenschaftlicher Mitarbeiter zum Beamten auf Widerruf ernannt zu werden. In der folgenden Zeit wurde ich zu Lehrverpflichtungen des Instituts herangezogen und führte gleichzeitig die vorgelegten Untersuchungen durch.
Im Dezember 1962 habe ich geheiratet. Ich bin Vater eines Sohnes.